KOMBINIERTE ELEKTROCHEMISCHE UND XPS- UNTERSUCHUNGEN AN Fe, Cr UND Fe/Cr- LEGIERUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
STEPHAN HAUPT
aus Düsseldorf

Düsseldorf 1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

KOMBINIERTE ELEKTROCHEMISCHE UND XPS- UNTERSUCHUNGEN AN Fe, Cr UND Fe/Cr- LEGIERUNGEN

Inaugural- Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
STEPHAN HAUPT
aus Düsseldorf

Düsseldorf 1987

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-H. Strehblow

2. Gutachter: Prof. Dr. J.W. Schultze

Tag der mündlichen Prüfung: 16.7.1987

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für physikalische Chemie II der Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. H.-H. Strehblow angefertigt.

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow für die Anregung zu dieser Arbeit, die Betreuung, die zahlreichen Diskussionen und die Bereitstellung der Geräte,

den Kollegen U. Collisi, H.D. Speckmann, H.W. Hoppe für ein produktives Arbeitsverhältnis,

Frau Ch. Calinski für die Anfertigung vieler Abbildungen,

Herrn Prof. Dr. Jahnke, Max Planck Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, für die Herstellung der Fe/Cr- Legierungen,

Herrn Prof. Dr. W. Schulze, Institut für Experimentalphysik, Universität Düsseldorf, für die metallographische Charakterisierung der Fe/Cr- Legierungen,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit (DFG- Programm "Korrosion und Deckschichtbildung bei dem Legierungssystem Fe/Cr", Str200/2 und Str200/3).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0025

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht in:

S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H.W. Hoppe, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, "XPS and ISS Examinations of Electrode Surfaces and Passive Layers with a Specimen Transfer in a Closed System", Surface Interface Analysis, 9 (1986) 357

S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H.W. Hoppe, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, "XPS und ISS Untersuchungen von Elektrodenoberflächen und Passivschichten mit einem Probentransfer in einer geschlossenen Anordnung", DECHEMA Monographie 102, Grundlagen von Elektrodenreaktionen, (1986) 33

S. Haupt, H.-H. Strehblow, "The Analysis of Dissolved Cr(III) with the Rotating Ring Disc Technique and its Application to the Corrosion of Cr in the Passive State", J. Electroanal. Chem., 216 (1987) 229

S. Haupt, H.-H. Strehblow, "Corrosion, Layer Formation and Oxide Reduction of Passive Iron in Alkaline Solution, a Combined Electrochemical and Surface Analytical Study", Langmuir, (1987), im Druck

S. Haupt, H.-H. Strehblow, "The Formation of the Passive Layer on Cr in 0.5 M H_2SO_4, a Combined Electrochemical and Surface Analytical Study", J. Electroanal. Chem., (1987), im Druck

Inhaltsverzeichnis

Kapitel		Seite
1. Einleitung		1
2. Allgemeiner experimenteller Teil		3
2.1.	Elektrodenmaterial	3
2.2.	Elektrodenherstellung	4
2.2.1.	Ring-Scheiben-Elektroden	4
2.2.2.	Elektroden für XPS- Messungen	6
2.3.	Elektrolyte	6
2.4.	Potentialangaben	7
2.5.	Bezugselektroden	7
2.6.	Elektrochemischer Versuchsaufbau für Ring- Scheiben Messungen	7
2.6.1.	Die Glasapparatur	7
2.6.2.	Die Ring- Scheiben- Anordnung	8
2.6.3.	Die elektrische Meßanordnung	8
2.6.4.	Impedanzmessungen	9
2.6.5.	Messung schneller Transienten	9
2.7.	Das UHV- System	10
2.8.	Die Transferzelle	11
2.9.	Probenpräparation in der Transferzelle	12
3. Korrosionsmessungen mit der rotierenden Ring- Scheiben- Elektrode		15
3.1.	Wahl und Vorbehandlung des Ringmaterials	15
3.2.	Bestimmung des Übertragungsfaktors und Test auf ideales Verhalten	19
3.3.	Zeitliche Auflösung	21
3.4.	Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch hydrodynamische Modulation	22
3.4.1.	Die sinusförmige Modulation	23
3.4.2.	Die pulsförmige Modulation	25

Kapitel		Seite
4. Auswertung der XPS- Messungen		29
4.1.	Untergrundsubtraktion	29
4.1.1.	Linearer Untergrund	29
4.1.2.	Nichtlinearer Untergrund	31
4.2.	Peakentfaltung	32
4.3.	Bestimmung der Konstanten der Standardpeaks	34
5. Bildung der Passivschicht, theoretische Gleichungen		37
5.1.	Zusammenhang zwischen Schichtbildungs- und Korrosionsstromdichte	37
5.2.	Experimentelle Bestimmung der kinetischen Parameter	40
5.3.	Berechnung der Zeitabhängigkeit von Strom und Schichtdicke	40
6. Das passive Eisen		47
6.1.	Einleitung	47
6.2.	Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen in 1 M NaOH	48
6.2.1.	Experimentelles	48
6.2.2.	Probenvorbehandlung	48
6.2.3.	Korrosionsmessungen mit der rotierenden Ring- Scheiben- Elektrode	49
6.2.4.	Potentiodynamische Polarisationskurven	49
6.2.5.	XPS- Messungen	55
6.2.5.1.	Experimentelles	55
6.2.5.2.	Einfluß der Untergrundsubtraktion, Peakentfaltung und des Oberflächenmodells auf die Schichtdicke und Schichtzusammensetzung	62
6.2.5.3.	Winkelabhängige XPS- Messungen	66
6.2.5.4.	Potentialabhängigkeit der Passivschicht für t_p = 300 s	70
6.2.5.5.	Zeitabhängigkeit der Passivschichtbildung	72

Kapitel		Seite
6.2.5.6.	Untersuchung der potentiodynamischen Stromspannungskurve mit XPS	74
6.2.6.	Potentiostatische elektrochemische Oxidationsuntersuchungen und Vergleich mit den XPS- Messungen, Einleitung	77
6.2.7.	Untersuchung von potentiostatischen Transienten, ausgehend von einer oxidfreien Oberfläche	78
6.2.7.1.	Zusammenhang zwischen Ladung und XPS-Schichtdicke	78
6.2.7.2.	Kapazitätsmessungen	88
6.2.8.	Potentiostatische Transienten, ausgehend von vorpassivierten Oberflächen	90
6.2.8.1.	Bestimmung der kinetischen Parameter (Kap.5.) für Fe in 1 M NaOH	91
6.2.8.2.	Korrelation der XPS- Schichtdicke mit der Ladungsmenge bei vorpassivierten Proben	92
6.2.9.	Diskussion der Ergebnisse und Modell der Oxidbildung	100
6.3.	Untersuchung hydrophober Fe- Proben in 1 M NaOH	104
6.3.1.	Präparation und XPS- Schichtdicke	104
6.3.2.	Adsorption von Ionen auf der Oberfläche	107
6.4.	Reduktion von Passivschichten auf Fe und Fe5Cr in 1 M NaOH	110
6.4.1.	Einleitung	110
6.4.2.	Präparation reiner Fe(II)- Schichten	110
6.4.3.	Beständigkeit von Hydroxidschichten im UHV	110
6.4.4.	Untersuchung des Reduktionsprozesses auf Fe und Fe/Cr	111
6.5.	Elektrochemische Untersuchungen an Fe in 0.5 M H_2SO_4	116
6.5.1.	Einleitung	116
6.5.2.	Bestimmung der kinetischen Parameter für Fe in 0.5 M H_2SO_4	116
6.5.3.	Potentiodynamische Messungen in 0.5 M H_2SO_4	123

UNIV. LEIDEN BIBL.

Kapitel		Seite
6.5.4.	Zusammenhang zwischen Schichtbildung und Korrosion, Tab. 6.2	126
7.	Passivschichten auf Chrom in 0.5 M H_2SO_4	131
7.1.	Einleitung	131
7.2.	Experimentelles	132
7.3.	Elektrodenvorbehandlung	133
7.4.	XPS- Untersuchungen	135
7.5.	Elektrochemische Untersuchungen und Vergleich mit den XPS- Daten	141
7.6.	Vergleich mit ellipsometrischen Daten aus der Literatur	160
7.7.	Reduktion der Passivschicht in 0.5 M H_2SO_4	162
7.8.	Elektrochemische Untersuchungen in alkalischer Lösung	164
8.	Die Passivschicht auf Fe/Cr- Legierungen	167
8.1.	Einleitung	167
8.2.	XPS - Untersuchungen von Fe5Cr und Fe15Cr in 1 M NaOH	169
8.2.1.	Elektrodenvorbehandlung	169
8.2.2.	Schichtdickenberechnung	170
8.2.3.	Abhängigkeit der Passivschicht vom Passivierungspotential für t_p = 300 s	172
8.2.4.	Weitere XPS- Untersuchungen in 1 M NaOH	173
8.3.	Elektrochemische Untersuchungen von Fe/Cr in 1 M NaOH	174
8.4.	Messungen in 0.5 M H_2SO_4	177
8.4.1.	Probenvorbehandlung	177
8.4.2.	XPS- Messungen an Fe15Cr in 0.5 M H_2SO_4	182
8.4.3.	Aufbau der Passivschicht nach t_p = 300 s	183
8.4.4.	Zeitabhängigkeit der Passivschichtbildung	186
8.5.	Zusammenfassende Diskussion der Untersuchungen an Fe/Cr- Legierungen	188

Kapitel	Seite
9. Zusammenfassung	190
10. Liste der Symbole	194
11. Literatur	197

1. Einleitung

Viele Eigenschaften von Metallen und Legierungen wie u.a. die Korrosionsfestigkeit, katalytische Wirkungen bei chemischen Umsetzungen sowie elektrochemische Eigenschaften werden durch Aufbau und Zusammensetzung der dünnen Oxidschicht bestimmt, welche die Oberfläche des Materials bedeckt. Für den technischen Einsatz von Metallen und Legierungen ist deshalb oft eine genaue Kenntnis der Oxidschicht notwendig, deren Dicke meist nur wenige Monolagen beträgt, so daß spezielle Methoden der Untersuchung erforderlich sind.

Elektrochemische und vakuumspektroskopische Untersuchungen geben qualitative und quantitative Aussagen über Dicke, Zusammensetzung und Aufbau dünner Schichten. Die Interpretation elektrochemischer Messungen ist abhängig von den Kenntnissen über die Stöchiometrie der Schicht. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), auch ESCA (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) genannt, können Schichten im Monolagenbereich zerstörungsfrei untersucht werden. Die Informationstiefe beträgt maximal ca. 10 nm und wird durch die Ausdringtiefe der Photoelektronen begrenzt. Es werden Informationen über die Oxidationsstufen der in der Schicht enthaltenen Elemente, die quantitative Zusammensetzung der Schicht, Konzentrationsprofile und Schichtdicken erhalten. Dabei sind jedoch Oberflächenmodelle und Annahmen über Parameter wie die Atomdichte und die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen notwendig. Veränderungen der Passivschichten im Ultra Hochvakuum (UHV) (z.B. Entwässerung) können während der Untersuchung nicht ausgeschlossen werden, so daß häufig die direkte Vergleichbarkeit zwischen elektrochemischen in-situ und oberflächenanalytischen ex-situ Messungen in Frage gestellt wird.

In dieser Arbeit werden XPS- Messungen an Passivschichten auf Fe, Cr und Fe/Cr- Legierungen mit elektrochemischen in-situ Größen wie die Schichtbildungsladung und die reziproke Kapazität in Abhängigkeit vom Passivierungspotential und der Passivierungszeit verglichen. Es wird versucht, so weit wie möglich eine quantitative Beziehung zwischen XPS- und

elektrochemischen Daten herzustellen.

Die Ergebnisse der Messungen in dieser Arbeit erlauben Aussagen zu den folgenden Bereichen:

(a) Zusammensetzung und Dicke der Passivschicht auf Fe in 1 M NaOH und Cr in 0.5 M H_2SO_4, für Passivierungszeiten von 1 ms bis 1000 s.

(b) Vergleich der XPS- Daten von Passivschichten auf Fe/Cr-Legierungen mit den XPS- Daten von reinem Fe und Cr in 1 M NaOH und 0.5 M H_2SO_4.

(c) Vergleichbarkeit zwischen elektrochemischen und XPS- Daten für die Untersuchungen an Fe und Cr.

Die Schichtbildungsladung wurde aus der Gesamtladung nach Subtraktion des Korrosionsanteils erhalten, der mit einer zeitlichen Auflösung von ca. 0.2 s aus Messungen mit der rotierenden Ring- Scheiben- Elektrode (RRDE) bestimmt wurde. Zum sicheren Nachweis von Fe- Korrosionsprodukten wurde die Methode der hydrodynamischen Modulation auf Untersuchungen mit der RRDE angewendet. Zum Nachweis von Cr(III) in 0.5 M H_2SO_4 wurde eine Doppelringscheibenelektrode mit sensibilisierten Glaskohleringen verwendet.

Eine Aufoxidation der unter definierten Bedingungen im Elektrolyten gebildeten Passivschichten durch Luftsauerstoff während des Transports vom Elektrolyten ins UHV, wurde durch Verwendung eines fest angeflanschten Rezipienten (Transferzelle) verhindert. In der Transferzelle konnten die Proben unter einer Ar- Schutzgasatmosphäre präpariert und ins UHV überführt werden. Das ermöglichte die Handhabung sehr dünner Schichten (1 - 2 Monolagen), so daß auch die Oxidbildung bei kurzen Zeiten (> 1ms) und tiefen Potentialen untersucht werden konnte.

2. Allgemeiner Experimenteller Teil

In dieser Arbeit wurden Messungen an verschiedenen Materialien (Fe, Cr und Fe/Cr) durchgeführt. Einige experimentelle Details wie Elektrodenvorbehandlung, Rauhigkeitsfaktor u.a. sind für die einzelnen Materialien sehr unterschiedlich und werden deshalb aus Gründen der Übersichtlichkeit bei den jeweiligen Kapiteln gesondert angegeben. Die Angaben in diesem Kapitel gelten für alle untersuchten Materialien.

2.1. Elektrodenmaterial

Die Untersuchungen wurden an hochreinen polykristallinen Metallen und Fe/Cr Einkristallen durchgeführt.

Für die Ring- Scheiben- Messungen an reinem Fe wurde hauptsächlich dreifach zonengeschmolzenes Material (Vakuumschmelze Hanau) mit einer Reinheit von 99.99% verwendet. An dem gleichen Elektrodenmaterial wurden auch schon Messungen von B. Löchel /1/ durchgeführt. Für die XPS- Messungen, sowie einigen Ring- Scheiben- Messungen, wurden Fe Proben mit einer Reinheit zwischen 99.95 und 99.97% verwendet, die vom MPI für Eisenforschung in Düsseldorf bezogen wurden. Diese Proben enthielten nach Angaben des Herstellers Verunreinigungen an P, Si, Mn, C, S und O. Es wurden elektrochemisch und oberflächenanalytisch keine Unterschiede zwischen den beiden Probenmaterialien gefunden.

Für die Untersuchungen an Chrom wurde ein Material von 99.99% Reinheit verwendet. Es lag in Form von ca. 3x3 cm^2 großen Platten von ca. 0.5 cm Dicke vor und war frei von Einschlüssen.

Die Eisen- Chrom- Legierungen mit 5, 10, 15, und 20 Gew.% Chrom wurden im MPI für Eisenforschung, Düsseldorf, in je 10 kg Mengen erschmolzen. Die Reinheit des Eisens lag zwischen 99.95 und 99.97% mit Verunreinigungen an P, Si, Mn, C, S, und O. Die

Verunreinigungen im Chrom waren vernachlässigbar. Jeder zylindrische Regulus wurde in mehrere Blöcke der Abmessung 20x50x500 mm^3 geschmiedet. Wie aus dem Zustandsdiagramm von Fe/Cr zu entnehmen ist /2,3/, liegen die Proben nach den hier angewandten Abkühlungsbedingungen als kubisch raumzentrierte α-Mischkristalle vor. Demzufolge ist der Zerfall der kfz. Legierung mit 5 und 10% Cr abgelaufen. Die zur Bildung der σ - Phase erforderliche Glühzeit war im vorliegenden Falle nicht gegeben. Ebenso ist die theoretisch mögliche Entmischung in eisenreiche und chromreiche α und α' - Mischkristalle unter den vorliegenden Bedingungen in ihrem Ablauf zu träge.

Um bei den elektrochemischen Messungen an den Fe/Cr- Legierungen den Einfluß der Korngrenzenkorrosion auszuschalten, wurden einige RRDE- Messungen auch an einem 16 %- igen sowie 19 %- igen Fe/Cr- Einkristall durchgeführt. Die Einkristalle wurden aus dem Institut von Prof. Schaarwächter in Dortmund zur Verfügung gestellt. Die Einkristalle waren Zylinder mit einem Durchmesser von 5 mm, die untersuchte Stirnfläche war die 111- Fläche des Kristalls. Es wurden keine Unterschiede zwischen dem polykristallinen Material und den Einkristallen gefunden.

2.2. Elektrodenherstellung

2.2.1. Ring- Scheiben- Elektroden

Der Bau der Ring- Scheibenelektroden ist ausführlich in /1/ beschrieben. Das Fe und die Fe/Cr- Legierungen wurden zunächst zylinderförmig abgedreht. Das Cr wurde durch Schleifen zu einem Zylinder verarbeitet, die Fe/Cr- Einkristalle brauchten nach Absägen auf eine Länge von ca. 1 cm nicht weiter mechanisch bearbeitet werden. Die Maße für die Durchmesser sind in Tab.3.1 angegeben. Die Metallzylinder wurden anschließend in einer Lösung aus 1 l Eisessig und 50 ml Perchlorsäure (40%) elektropoliert und in Epoxidharz (Epoxidharz 625 und Härter 375, Fa. GFT- Technik Berlin) eingegossen und um Blasenfreiheit zu erreichen,

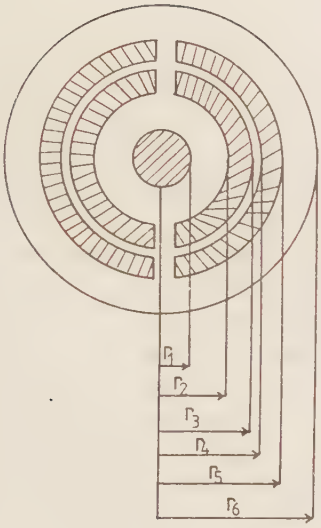


Abb.2.1 Schematische Darstellung der Ring-Scheiben- Elektroden, hier mit zwei konzentrischen Glaskohleringen. Die Maße der Radien sind in Tab. 3.1 angegeben.

zentrifugiert. Das Aushärten erfolgte bei 70° C. Der gehärtete Harzkörper wurde danach auf den Innendurchmesser der Halbringe abgedreht (Tab.3.1), und die Halbringe aus Pt oder Glaskohle elektrisch isoliert voneinander mit Epoxidharz aufgeklebt. Zum Nachweis von löslischem Cr(III) wurden auf die Cr- Elektroden zusätzlich noch zwei weitere Halbringe konzentrisch und isoliert aufgeklebt, so daß ein 5- Elektrodensystem erhalten wurde (vergl. Abb.2.1) Der zentrale Elektrodenteil wurde dann konzentrisch in einen Plexiglaszylinder eingegossen und zur Blasenfreiheit zentrifugiert. Zur Kontaktierung wurden an die Materialien Fe, 5% Fe/Cr und Pt Cu-Drähte angelötet. Alle anderen Materialien wie Glaskohle, Cr und höherprozentige Fe/Cr- Legierungen wurden mechanisch mit Schrauben kontaktiert, die in das Harz bis zum Kontakt mit dem Ringmaterial hineingedreht wurden. Zur Befestigung der Elektroden an der Apparatur war im oberen Teil der Plexiglashülse ein Feingewinde angebracht, das eine Verschraubung mit der Apparatur ermöglichte.

2.2.2. Elektroden für die XPS-Messungen

Die für die XPS- Messungen verwendeten Proben hatten die Form eines Kegels, der mit einem an der Spitze angebrachten Gewinde in einen Probenträger geschraubt werden konnte und dessen Grundfläche von ca. 1 cm^2 die untersuchte Fläche war. Der Probenträger konnte in dem Vakuumsystem mit Hilfe von Wobblesticks transportiert werden. Durch die Abschrägung der Probe zum Gewinde hin wird bei winkelabhängigen XPS- Messungen der Beitrag der Probenkante zum Meßsignal bei sehr schrägem Austritt der Photoelektronen minimiert.

2.3. Elektrolyte

Die Reinigung des Wassers erfolgte über ein Filtersystem der Fa. Millipore. das System wurde mit bereits entionisiertem Wasser (L<5 µS/cm) versorgt und bestand aus einem Satz von 5 Filtern:

Schwebstoff- Filter
Aktivkohle- Filter
2 Ionenaustauscher
Organex-Q-Filter (spezieller Filter zur Entfernung organischer Substanzen)

Das Wasser wurde ca. 30 Minuten lang durch das Filtersystem gepumpt und hatte nach dem Reinigungsprozeß eine Leitfähigkeit von 0.05 µS/cm.

Die Elektrolyte wurden unter Verwendung des gefilterten Wassers aus p.a. Chemikalien hergestellt. Die Zusammensetzung der Elektrolyte ist bei den jeweiligen Untersuchungen angegeben. Es wurden die folgenden Elektrolyte verwendet:

0.5 M H_2SO_4	pH = 0.3
1 M NaOH	pH = 13.8
0.1 M NaOH + 1 M $NaClO_4$	pH = 12.8
Boratpuffer	pH = 8.0

(0.05 M H_3BO_3 + 0.039 M KOH + 0.5 M Na_2SO_4)

Die Elektrolyte konnten thermostatisiert werden. Die RRDE-Messungen sowie die elektrochemischen Messungen in der Transferzelle in Verbindung mit XPS- Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 20 - 24 °C durchgeführt.

2.4. Potentialangaben

Alle nicht näher gekennzeichneten Elektrodenpotentiale sind unter Berücksichtigung der Diffusionspotentiale auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode (SHE) umgerechnet /1,4/. Bei Vergleich unterschiedlicher pH- Werte wurde auch das Potential gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung (HESS) als E(HESS) angegeben /4/.

2.5. Bezugselektroden

Die Elektrodenpotentiale in saurer Lösung wurden gegen die Bezugselektrode Hg / Hg_2SO_4 / 0.5 M H_2SO_4 mit dem Potential E = 0.68 V gemessen. In alkalischer Lösung wurde die Bezugselektrode Hg / HgO / 1 M NaOH mit dem Potential E = 0.14 V verwendet. Auftretende Diffusionspotentiale zwischen Bezugselektrode und Elektrolyt wurden entsprechend /4,5/ berücksichtigt.

2.6. Elektrochemischer Versuchsaufbau für Ring- Scheiben-Messungen

2.6.1. Die Glasapparatur

Die Messungen wurden in thermostatisierbaren Meßzellen aus Duranglas durchgeführt, die mit ca. 50 ml Elektrolyt gefüllt waren. Der Aufbau dieser Meßzellen ist ausführlich in /1,4/

beschrieben. Der Elektrolyt wurde vor und während der Messungen durch Durchleiten von Argon (99.999%) von Sauerstoff befreit. Der Diffusionsgrenzstrom der Sauerstoffreduktion war nach einer Spülzeit von 30 min < 0.1 $\mu A/cm^2$ und störte die elektrochemischen Messungen nicht. Die Bezugselektrode war über einen Elektrolytheber mit der Haber- Luggin- Kapillare in der Zelle verbunden. Durch diese Anordnung wurde eine Kontamination des Elektrolyten mit Qecksilber und der Bezugselektrode mit Elektrolyt aus der Meßzelle vermieden. Als Gegenelektroden wurde ein ca. 3 cm^2 großes Pt- Blech verwendet. Bei Messungen, bei denen für längere Zeit (Minuten) Ströme von mehr als 100 $\mu A/cm^2$ flossen (z.B. Cr(III)- Nachweis in saurer Lösung), wurde die Gegenelektrode durch einen Elektrolytschlüssel mit Diaphragma von der Meßzelle getrennt.

2.6.2. Die Ring- Scheiben- Anordnung

Die Ring- Scheiben- Anordung ist in /1/ bereits ausführlich beschrieben. Sie bestand aus einem modifizierten kommerziellen Disc- Rotator (Pine Disc Rotator AP 2, Pine Instruments, Grove City, Pa, USA). Die Übertragung der elektrischen Verbindung zwischen festen und rotierenden Teilen der Apparatur erfolgte mit einem Qecksilberkontaktüberträger (Msd 4/Kf, Fa. Philips). Der Quecksilberüberträger erlaubte die Übertragung von vier getrennten Leitern (Scheibe, 2 Halbringe, 1 äußerer Ring). Die Rotationsgeschwindigkeit konnte kontinuierlich zwischen 0 und 2000 min^{-1} eingestellt werden.

2.6.3. Die elektrische Meßanordnung

Die elektrochemische Zelle war an ein Meßsystem angeschlossen, das die Durchführung schneller potentiostatischer und galvanostatischer Messungen ermöglichte.
Die Meßapparatur bestand aus den folgenden Einzelbauteilen:

Tripotentiostat, bestehend aus drei voneinander unabhängigen Potentiostaten. Die Gegenelektrode war mit der gemeinsamen Masse der Potentiostaten verbunden. Durch 3 Differenzverstärker zwischen der Bezugselektrode und 3 Meßelektroden konnten die Meßelektroden unabhängig voneinander betrieben werden. Der Tripotentiostat wurde im Institut für Physikalische Chemie der FU Berlin entwickelt /1/. Der Potentiostat war verbunden mit:

Dreiecksgenerator (/4/)
Pulsgeneratoren (Tektronix, 26 G 1, 26 G 3)
Integratoren (/4/)
Galvanostat (Knick, J40)
Sinus- Generator (Wavetek 180)
Lock- In Verstärker (Ithaco Dynatrac, 393)
Speicher- Oszillograph (Nicolet 1090 A bzw. Vuko, VKS 22-16)
x-y- Schreiber (Kipp und Zonen, BD 91)
4- Kanal x-t- Schreiber (UMR, R 200)
Automatischer Differenzverstärker (Torftronix, US1)
Apple 2e mit 12 bit AD- Wandler

2.6.4. Impedanzmessungen

Bei den Impedanzmessungen wurde dem Elektrodenpotential eine Wechselspannung mit 5 mV Amplitude und 1015 Hz überlagert. Die Anregungswechselspannung erzeugt im System einen Wechselstrom welcher in einem Differenzverstärker wieder in ein Wechselspannungssignal umgewandelt wird. Dieses Signal ist zur Anregungswechselspannung phasenverschoben. Beide Wechselspannungen werden einem phasenempfindlichen Lock-In-Verstärker zugeführt. Dieser liefert eine der Kapazität proportionale Spannung /4/.

2.6.5. Messung schneller Transienten

Zur Messung der potentiostatischen Oxidbildung mit der RRDE wurde

ein automatisch umschaltender Differenzverstärker verwendet, der in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde. Mit Spannungskomparatoren wurde der optimale Meßwiderstand ermittelt und mit Reed- Relais zugeschaltet. Es konnten damit Stromänderungen über 7 Zehnerpotenzen für Zeiten > 1 ms gemessen werden, ohne daß der Potentiostat übersteuert wurde. Die Ströme wurden mit einem 12 bit AD- Wandler digitalisiert und mit einem Apple 2e- Rechner gespeichert. Die Meßpunkte wurden mit einer logarithmischen Zeitbasis (Zählschleife) aufgenommen /6/. Als Zeittakt diente ein 1000 Hz Rechtecksignal, der erste Meßpunkt konnte nach 1 ms aufgenommen werden. Der Zeitbereich 1 µs - 1 ms wurde mit einem Speicheroszilloskop gemessen. Die Transienten wurden mit Basic-Programmen ausgewertet. Die Integration der Ströme zur Ladungsberechnung erfolgte numerisch nach der Trapezmethode /7/, sowie durch Integration der in der log(i)- log(t)- Darstellung erhaltenen Geraden.

Innerhalb dieser Arbeit konnten so innerhalb von 4 Monaten ca. 300 Transienten im Bereich 1 µs bis 1000 s an Fe und Cr aufgenommen und ausgewertet werden.

2.7. Das UHV- System

Die XPS- Messungen wurden am ESCA- Lab 5 der Firma VG Instruments durchgeführt (Abb.2.2). Das ESCA- Lab 5 bestand aus einer schnellen Probenschleuse, einer Präparationskammer und der Analysenkammer und ist in /1/ ausführlich beschrieben. Die Proben konnten mittels eines Zahnstangen getriebenen Schubmechanismus und Wobble Sticks in dem System transportiert werden. Die Röntgenquelle besaß eine Twin- Anode, so daß als Anregungsenergie die Mg K_α (E_{kin} = 1253,6 eV) und die Al K_α (E_{kin} = 1486,6 eV) Strahlung zur Verfügung stand. Alle in dieser Arbeit ausgewerteten Spektren wurden mit Al K_α- Strahlung gemessen. Die Röntgenröhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und 20 mA Emissionsstrom betrieben. Die Bremsstrahlung wurde mit einer 2 µm dicken Aluminiumfolie herausgefiltert. Die kinetische Energie der

emittierten Photoelektronen wurde mit einem 150° Kugelsektoranalysator ermittelt. Er wurde im CAE- Modus (Constant Analyser Energy) mit einer Paßenergie von 20 eV betrieben. Der Winkel zwischen Röntgenröhre und Energieanalysator betrug 65° . Die Probe konnte in der Analysatorkammer mit einem Präzisionsmanipulator in die drei Raumrichtungen bewegt werden. Die Probe wurde so plaziert, daß die XPS- Intensität maximal war, ohne daß der Probenträger vom Analysator erfaßt wurde. Das System wurde mit zwei Öldiffusionspumpen und einer Titansublimationspumpe gepumpt, der Endruck betrug ca. 10^{-10} mbar. Zum Sputtern der Proben wurde die in der Präparationskammer angeflanschte Ionenkanone AG 2 (VG) verwendet.

2.8. Die Transferzelle

Zur elektrochemischen Probenpräparation unter Schutzgas und Überführung ins UHV ohne Luftkontakt war an die Probenschleuse des ESCA- Lab 5 eine vierte Edelstahlkammer, die Transferzelle, angeflanscht worden (Abb.2.2) Die Probenschleuse wurde dann zusätzlich durch eine Turbomolekularpumpe gepumpt. Die Transferzelle enthielt als elektrochemische Zelle ein kleines Glasgefäß von ca. 2 cm^3 Inhalt und war zusätzlich mit einem Transportmechaninismus, einem drehbaren Arm, Glas-UHV-Durchführungen für Elektrolyte und Wasser, einer Edelgaszuführung, einem Pumpenanschluß und isolierten elektrischen Durchführungen ausgerüstet. Sie konnte von dem restlichen System durch ein Balgzugschieber- Ventil abgetrennt werden.

Das von Messer Griesheim bezogene, als Schutzgas verwendete Argon (99.999 %), enthielt gemäß einer typischen Analyse der Firma 1.1 vpm Sauerstoff, 2.4 vpm Stickstoff, 1.0 vpm Wasser und unter 0.5 vpm CO, CO_2 und Kohlenwasserstoffe. Um eine Aufoxidation der Proben durch das Schutzgas zu vermeiden, wurde das Argon durch ein auf der Hochdruckseite angekoppeltes Oxisorbsystem (Messer Griesheim) nachgereinigt. Nach der Reinigung betrug nach Angabe

der Herstellerfirma der Sauerstoffgehalt unter 0.1 vpm. Die Qualität des Argons und des Gesamtsystems wurde an Metallen wie Cu, Fe und Hf getestet. Die Transferzelle konnte mit einer Drehschieberpumpe evakuiert werden. Eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle zwischen Zelle und Pumpe verhinderte eine Ölkontamination der Zelle. Alle Gasleitungen bestanden aus Edelstahl oder Kupferrohr.

Der Elektrolyt und das Wasser zum Spülen der Proben wurden in 1 l Gefäßen mit Argon vorgespült, anschließend durch Argonüberdruck in 50 ml fassende Zwischengefäße überführt und dort mindestens 20 min lang gespült, bevor sie durch Pyrexglasdurchführungen in die eigentliche elektrochemische Meßzelle gelangten. Die Flüssigkeiten kamen ausschließlich mit Glas und Teflon in Berührung.

2.9. Probenpräparation in der Transferzelle

Der Probentransport erfolgte durch einen Schubstangenmechanismus und mit Wobble Sticks. Die auf den Probenträger geschraubte Probe wurde auf einem drehbaren Arm arretiert und durch Drehung meist unter Potentialkontrolle in den Elektrolyten getaucht. Die zur elektrochemischen Probenpräparation benötigten elektronischen Geräte wie z.B. Potentiostat, Funktionsgenerator u.a. waren mit den in Kap. 2.6.3 beschriebenen Geräten vergleichbar und größtenteils identisch.

Eine typische Probenpräparation begann mit dem Einschleusen der Probe und dem Transport in die evakuierte Transferzelle. Nach Fluten mit Argon wurde der Elektrolyt mit Überdruck in die elektrochemische Meßzelle und in den Elektrolytschlüssel zur Bezugselektrode gedrückt und die Bezugselektrode eingesetzt. Die Probe wurde dann potentiostatisch in den Elektrolyten getaucht. Die elektrochemische Präparation wurde durch Abschalten der Gegenelektrode mit einem Relais beendet. Alle weiteren Angaben zur elektrochemischen Präparation werden bei den entsprechenden Kapiteln gegeben. Anschließend wurde der Elektrolyt abgelassen,

die elektrochemische Zelle 3 bis 5 mal mit Wasser gefüllt und die Probe durch mehrmaliges Benetzen der Stirnfläche vom anhaftenden Elektrolytfilm befreit. Das Wasser wurde aus dem Vakuumteil der Apparatur abgelassen und Argon und Wasserdampf bis zu einem Druck von ca. 100 mbar abgepumpt. Dieser Druck wurde nach ca. 1 min erreicht. Die Probe wurde nun in die mit der Turbomolekularpumpe evakuierte Schleusenkammer überführt, dort belassen, bis evtl. anhaftende Eisreste nicht mehr sichtbar waren und dann durch die Präparationskammer in die Analysenkammer überführt. Die Gesamtüberführungszeit betrug zwischen 3 und 15 min, der Druck in der Analysenkammer lag zwischen 10^{-7} und 10^{-8} mbar.

Die Qualität des Systems wurde durch die Oxidbildung an verschiedenen reaktiven Metallen und Cu getestet. Durch Sputtern gereinigte Proben von Ti, Zr, Hf, Fe und Cu wurden im geschlossenen System ohne Elektrolytzutritt bewegt. Cu wurde nicht oxidiert, erkennbar am O1s- XPS- Signal. Bei den reaktiveren Metallen blieb die Oxidschichtdicke im Bereich von einer bis wenigen Monolagen, je nach Art der Proben. Zusätzlich wurde eine geringe Kontamination durch Kohlenstoff im Bereich von ca. 0.1 - 0.5 Monolagen beobachtet. Eintauchen in die mit Wasser gefüllte Zelle führte bei Fe- Proben zu Oxidschichtdicken von 1 - 2 Monolagen /8/, während bei der Einwirkung von trockener Luft auf oxidfrei gesputterte Fe- Proben eine ca. 2 nm dicke Oxidschicht gebildet wurde (Abb.2.3). Eine elektrochemisch reduzierte Cu- Probe bildete im System kein detektierbares Oxid. Nach Transfer in die Analysenkammer und zurück führte das Wiedereintauchen der Cu- Probe in den Elektrolyten während einer potentiodynamischen Reduktionsflanke zu keinem Reduktionspeak /8,9/.

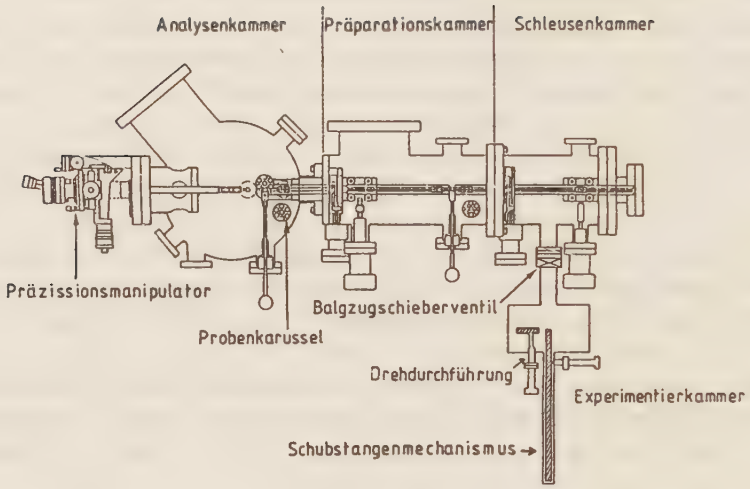


Abb.2.2 Schematisches Schnittbild des ESCA-Lab 5 (VG Instruments) mit angeflanschter Kammer für die elektrochemische Probenpräparation.

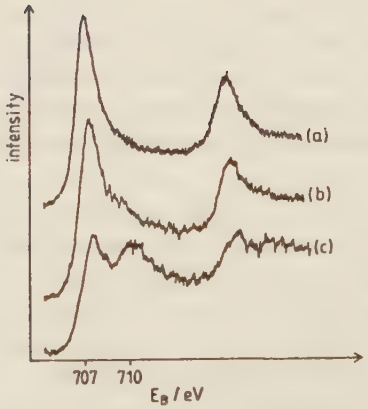


Abb.2.3 Fe2p- Spektrum, (a) Ar- gesputterte Fe-Probe, (b) wie (a), zusätzlich in der Transferzelle in Ar- gespültes Wasser getaucht, (c) wie (b) nach ca. 1 min Luftkontakt in trockenem Zustand.

3. Korrosionsmessungen mit der rotierenden Ring- Scheiben-Elektrode

Die in diesem Kapitel beschriebenen Aspekte des Nachweises von Korrosionsprodukten mit der RRDE- Technik sind in zusammenfassenden Arbeiten bereits ausführlich beschrieben /10,11/. Im Folgenden sollen nur die für diese Arbeit wichtigen Details noch einmal kurz dargestellt werden. Hierzu gehören:

1.) Wahl des Ringmaterials
2.) Bestimmung des Übertragungsfaktors
3.) Zeitliche Auflösung bei Transienten
4.) Steigerung der Empfindlichkeit durch hydrodynamische Modulation

3.1. Wahl und Vorbehandlung des Ringmaterials

Zum Nachweis der an der Scheibe enstehenden Korrosionsprodukte werden diese an den Halbringen bei Potentialen im Diffusionsgrenzstrombereich umgesetzt. Das Ringmaterial sollte sich bei diesen Potentialen im jeweiligen Elektrolyten möglichst inert verhalten. Beim Schmirgeln und Polieren der Proben wird das Ringmaterial in das Scheibenmaterial eingerieben und kann durch Legierungsbildung und Dotierung die erhaltenen Ergebnisse beeinflussen. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde als Ringmaterial Pt und Glaskohle verwendet. Für alle untersuchten Metalle (Fe, Cr) und Fe/Cr- Legierungen wurden sowohl Elektroden mit Glaskohlenstoffringen als auch Pt- Ringen und zusätzlich einfache Scheibenelektroden ohne Nachweisringe gebaut und vermessen. Hierdurch konnte ein Einfluß des Ringmaterials auf die Ergebnisse nach geeigneter Vorbehandlung ausgeschlossen werden. Glaskohlenstoff hat gegenüber Pt den Vorteil einer hohen Wasserstoffüberspannung und konnte deshalb mit Erfolg zum Nachweis von löslichem Cr(III) eingesetzt werden /12/. Weiterhin ist auch die Aufoxidation von Wasserstoff an Glaskohle im Gegensatz zum Pt kinetisch gehemmt. Es konnte so mit

Tabelle 3.1

(a) Maße der verwendeten Ring- Scheiben- Elektroden
(Bezeichnung der Ringradien entsprechend Abb.2.1, Maße in cm)

Material Scheibe	Material Ring	r1	r2	r3	r4	r5	r6
Fe; Fe/Cr	Pt	0.18	0.20	0.24	--	--	1.00
Fe	Glaskohle	0.25	0.33	0.50	--	--	1.00
Cr	Glaskohle	0.15	0.33	0.50	0.51	0.74	1.00
Fe/Cr	Glaskohle	0.25	0.33	0.50	0.51	0.74	1.00

(b) Übertragungsfaktoren für Elektroden mit Glaskohleringen
(Wert für r1 = 0.15 cm in Klammern)
Theoretische Werte nach /10/ berechnet.

	N1: $S \longrightarrow R_i$	N2: $S \longrightarrow R_a$	N3: $R_i \longrightarrow R_a$	N4: $S \longrightarrow R_i \rightarrow R_a$
exp.	44% (40%)	36%	45%	20%
theor.	47% (44%)	41%		

(c) Übertragungsfaktoren für Elektroden mit Pt- Ringen

N1: $S \longrightarrow R$

exp.	28% (= 14% pro Halbring)
theor.	32%

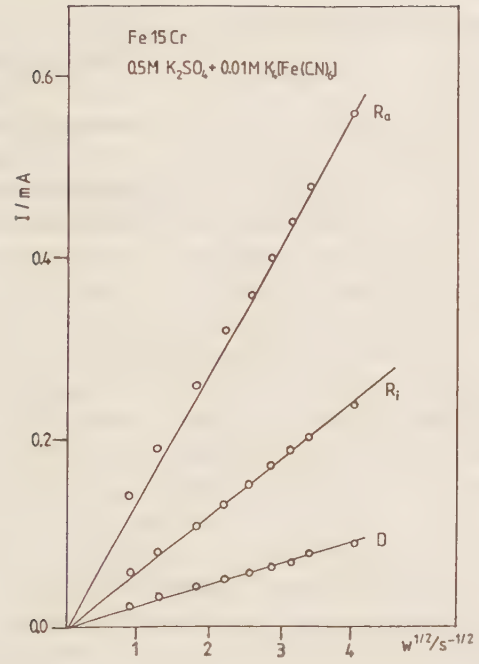


Abb.3.1 Diffusionsgrenzströme am äußeren Ring (R_a), inneren Ring (R_i) und an der Scheibe (D) in Abhängigkeit von $w^{1/2}$ (w = Rotationsfrequenz) Oxidation von 10^{-2} M $[Fe(CN)_6]^{4-}$ im Diffusionsgrenzstrombereich an Fe15Cr- Scheibe.

Glaskohleringen die Korrosion von Fe(II) und Cr(II) unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung an Fe/Cr- Legierungen im Aktivbereich untersucht werden (Kap.8.). Für Untersuchungen an Fe und Fe/Cr im Passivbereich wurde Pt als Ringmaterial verwendet, da Glaskohlenstoffringe sehr sorgfältig vorbehandelt werden müssen und sich ihre Nachweiseigenschaften zeitlich ändern können. Dieses ist auf die Änderung der Glaskohlenoberfläche durch Oxidation und Reduktion zurückzuführen /12,13/.

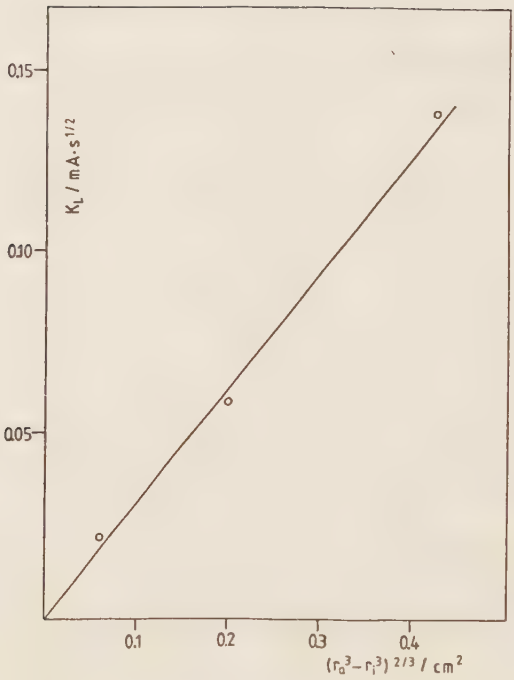


Abb.3.2 Abhängigkeit der Geradensteigungen aus Abb.3.1 vom geometrischen Faktor des Elektroden Systems.

Die Oxidation oder Reduktion der Glaskohlenoberfläche in Abhängigkeit vom Potential führt teilweise zu hohen Grundströmen, die beim Nachweis geringer Mengen von Korrosionsprodukten der Scheibe sehr stören können. Wegen der schwerwiegenden Nachteile der Glaskohle wurden für die Korrosionsuntersuchungen (lösliches Fe(II), Fe(III)) im Passivbereich fast ausschließlich Pt- Ringe verwendet.

Die Pt- Ringe wurden nach dem mechanischen Polieren der RRDE in 0.5 M H_2SO_4 ca. 50 mal potentiodynamisch mit 100 mV/s zwischen der beginnenden Wasserstoff- und der beginnenden Sauerstoffentwicklung gezykelt. Hierdurch wurde die Oberfläche gesäubert und ein definierter Übertragungsfaktor erhalten.

3.2. Bestimmung des Übertragungsfaktors und Test auf ideales Verhalten

Der Übertragungsfaktor wird nur durch die Geometrie der RRDE bestimmt /10/. Er ist für beliebige Radienverhältnisse theoretisch berechenbar /10/. Die gemessenen Übertragungsfaktoren wichen max. 20% von den berechneten ab. Die experimentelle Bestimmung des Übertragungsfaktors erfolgte durch Zugabe einer reduzierbaren oder oxidierbaren Spezies zum Elektrolyten (je nach pH- Wert und Scheibenmaterial Fe(II), Fe(III), $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$) und doppelte Umsetzung dieser Spezies an der Scheibe und den Ringen /11/. Die für die verwendeten Elektroden gemessenen und berechneten Übertragungsfaktoren sind in Tab.3.1 aufgelistet. Die experimentell bestimmten Übertragungsfaktoren waren bis ca. 1000 min^{-1} unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit.

Die Übereinstimmung zwischen der theoretischen und der experimentellen Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms von der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Elektrodengeometrie bei den verwendeten Elektroden, zeigen die Abbn.3.1 und 3.2. Die theoretische Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms i_{Diff} von der Umdrehungsfrequenz w und den Elektrodenradien für rotierende Ringelektroden (und mit $r_i = 0$ auch für Scheibenelektroden) läßt sich nach /10/ mit der Levich Gleichung (Gl.3.1) angeben:

$$i_{Diff} = 1.55\ n\ F\ D_o^{2/3}\ \nu^{-1/6}\ c_o\ \pi\ w^{1/2}\ (\ r_a^3 - r_i^3\ )^{2/3} \qquad (3.1)$$

n	=	Anzahl der umgesetzten Elektronen
F	=	Faraday Konstante
D_o	=	Diffusionskoeffizient
ν	=	kinematische Zähigkeit
r_i	=	Innenradius
r_a	=	Außenradius
w	=	Umdrehungsfrequenz
c_o	=	Konzentrantion der umgesetzten Spezies in der Lösung

Die Gültigkeit dieser Gleichung für die verwendeten Elektroden

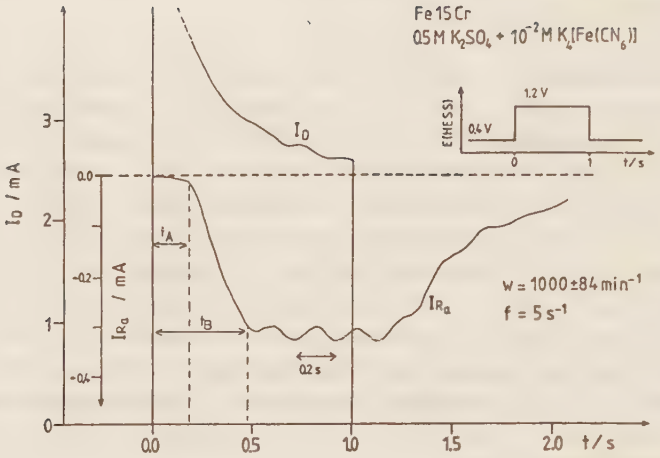


Abb.3.3 Anodischer Scheibenstrom I_D bei Oxidation (anodischer Puls, Dauer 1 s) von 10^{-2} M $[Fe(CN)_6]^{4-}$ an einer vorpassivierten Fe15Cr- Legierung und korrespondierender Reduktionsstrom I_{Ra} des gebildeten $[Fe(CN)_6]^{3-}$ am äußeren Ring (Abb.2.1), Maße der RRD- Elektroden und Übertragungsfaktoren in Tab.3.1, hydrodynamische Modulation, w = 1000 $\pm$ 84 min^{-1} , f = 5 Hz.

wurde mit einer 10^{-2} M $[Fe(CN)_6]^{4-}$ Lsg. in 0.5 M K_2SO_4 überprüft. Abb.3.1 zeigt den Diffusionsgrenzstrom der Oxidation von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ zu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ an der Scheibe, dem inneren Ringsystem und dem äußeren Ringsystem in Abhängigkeit von $w^{1/2}$. Es ergeben sich Geraden unterschiedlicher Steigung. Entsprechend Gl.3.1 ergibt eine Auftragung der Steigungen dieser Geraden gegen den geometrischen Faktor $(r_a^3 - r_i^3)^{2/3}$ (Abb.3.2) wieder eine Gerade durch den Ursprung. (Aus der Steigung dieser Geraden wird für $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ein Diffusionskoeffizient von $D_o = 5.4 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s erhalten (Literaturwert aus /10/: $D_o = 6.3 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s).

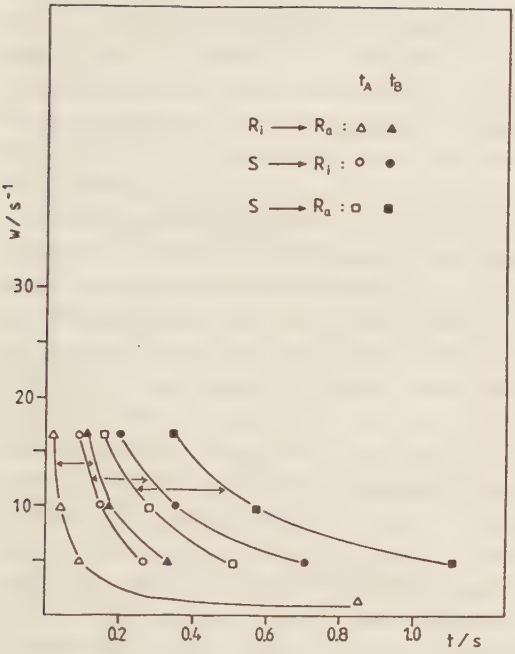


Abb.3.4 Gleiches Experiment wie in Abb.3.3, Übertragungszeiten t_A und t_B bei verschiedenen Rotationsfrequenzen w.

Die gute Übereinstimmung zwischen dem erwarteten und gemessenen Verhalten ergab sich bei plan geschliffener und vor allem senkrecht zur Rotationsachse orientierten Elektrodenoberfläche für alle verwendeten Ring- Scheiben Elektroden.

3.3. Zeitliche Auflösung

Für Aussagen zur Passivschichtbildung bei kurzen Zeiten ist die Übertragungszeit der Korrosionsprodukte von der Scheibe zum Nachweisring und die zeitliche Verschmierung der Ionenwolke wesentlich. Die zeitliche Auflösung hängt ab von der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Geometrie des Ring-Scheibensystems. Für die verwendeten Ring- Scheibenelektroden

wurde die zeitliche Auflösung experimentell bestimmt, indem $[Fe(CN)_6]^{4-}$ an der Scheibe potentiostatisch im Diffusionsgrenzstrombereich aufoxidiert wurde und die Übertragungszeit zum Nachweisring oszilloskopisch bestimmt wurde. Abb.3.3 zeigt die Zeitabhängigkeit der Ring- und Scheibenströme eines solchen Experimentes in 0.5 M K_2SO_4 + 10^{-2} M $[Fe(CN)_6]^{4-}$ Lösung mit einer Doppelringscheibenelektrode entsprechend Abb.2.1, wobei hier zu Demonstrationszwecken als Nachweisring der äußere Ring mit seinem relativ weiten Abstand zur Scheibe gewählt wurde. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode wurde sinusförmig moduliert, was auf die Aussagen in diesem Kapitel keinen Einfluß hat und im Abschnitt 3.4 näher erläutert wird. Die Scheibe, eine Fe15Cr- Legierung, wurde vor dem anodischen Puls 300 s bei 0.7 V in 0.5 M H_2SO_4 vorpassiviert. Der in Abb.3.3 gezeigte Scheibenstrom setzt sich zusammen aus einem Schichtbildungsstrom der Legierung und dem Oxidationsstrom von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und soll hier nicht weiter besprochen werden. t_A ist die kürzeste Übertragungszeit der Ionen von der Scheibe zum äußeren Glaskohlering, t_B die Zeit bis der erwartete Plateauwert erreicht ist. Die Differenz $t_B - t_A$ ist ein Maß für die zeitliche Verschmierung der Ionenwolke. Abb.3.4 zeigt die Abhängigkeit dieser Zeiten von w für dasselbe Elektrodensystem. Wie erwartet /11/ ist der Transport vom inneren zum äußeren Ringsystem am schnellsten, danach folgt die Übertragungszeit von der Scheibe zum inneren Ring. Die längste Übertragungszeit besteht zwischen Scheibe und äußerem Ring. Mit den Übertragungszeiten wächst auch die zeitliche Verschmierung der Ionenwolke ($t_B - t_A$). Die zeitliche Auflösung der verwendeten Ring- Scheiben Elektroden liegt also bei w = 600 min^{-1} im Bereich von 300 ms.

3.4. Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch hydrodynamische Modulation

Korrosionsströme < 10 $\mu A/cm^2$ ergeben bei Berücksichtigung der Stöchiometrie, des Übertragungsfaktors sowie der Scheibenfläche

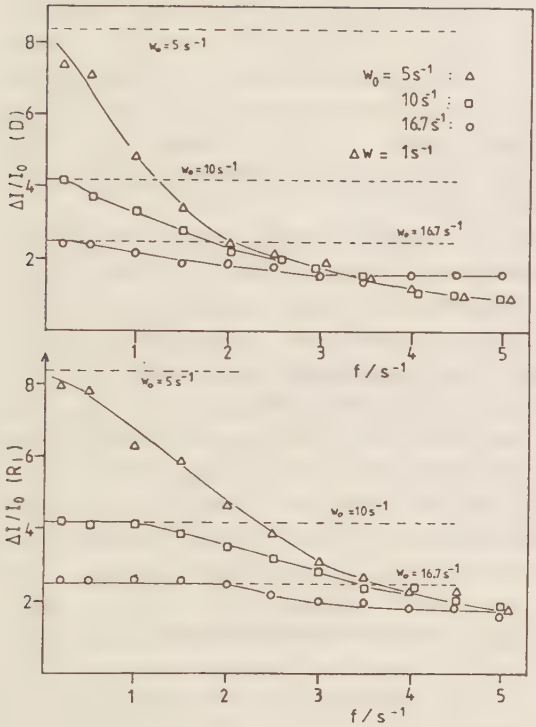


Abb.3.5 Experimentelles und theoretisches Verhältnis $\Delta I/I_0$ nach Gl.3.8 in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz f, bei verschiedenen Rotationsfrequenzen w.

Ringströme im nA- Bereich. Bei der Messung solch geringer Ströme sind Offsetprobleme, hervorgerufen durch die Elektronik, sowie durch Redoxsysteme in der Lösung (Korrosionsprodukte, Verunreinigungen, Sauerstoff) und durch Oberflächenreaktionen des Ringmaterials (Oxidbildung u.a.) unvermeidlich. Diese Probleme können durch die Anwendung der hydrodynamischen Modulation weitgehend ausgeschaltet werden.

3.4.1. Die sinusförmige hydrodynamische Modulation

Wie von Bruckenstein und Miller in /14/ gezeigt, ist es durch

Verwendung einer sinusförmig modulierten Elektrode möglich, Ströme, die durch die Elektronik sowie durch Oberflächenreaktionen des Elektrodenmaterials hervorgerufen werden, von Strömen, die durch Redoxsysteme in der Lösung verursacht werden, abzutrennen. Es konnte so die Nachweisempfindlichkeit von Ionen an einer rotierenden Scheibe erheblich gesteigert werden /14/.

Die sinusförmige Modulation wurde innerhalb dieser Arbeit zum Nachweis geringer Konzentrationen von Cr(III) aus der Lösung verwendet /12/ und soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Abb.3.3 zeigt die Modulation des Ringstromes, hervorgerufen durch die sinusförmige Modulation der Umdrehungsgeschwindigkeit w mit einer Amplitude Δw. Die entsprechende Stromamplitude Δi kann entweder oszilloskopisch oder mit Lock-in Technik gemessen werden /12,14/ und ist dem direkt gemessenem Strom proportional. Die Frequenz der Modulation sollte für eine gute zeitliche Auflösung möglichst hoch sein, jedoch kann das hydrodynamische System hohen Frequenzen nicht mehr folgen. Der Diffusionsgrenzstrom i_{Diff} hängt von w entsprechend der Levich Gleichung (Gl.3.1) ab /10/. Wird w sinusförmig moduliert, so sollte nach Gl.3.1 auch i_{Diff} sinusförmig mit der Amplitude Δi moduliert werden:

$$w = w_o + \Delta w \cdot \sin(2\pi f t) \qquad (3.2)$$

$$\Delta i = (i' - i'') \cdot 0{,}5 \qquad (3.3)$$

$$i' = K \cdot \sqrt{w_o + \Delta w} \qquad (3.4)$$

$$i'' = K \cdot \sqrt{w_o - \Delta w} \qquad (3.5)$$

$$i_o = K \cdot \sqrt{w_o} \qquad (3.6)$$

$$K = 1.55 \cdot n \cdot F \cdot D_o^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \pi \cdot c_o \cdot (r_a^3 - r_i^3)^{2/3} \qquad (3.7)$$

f ist die Modulationsfrequenz. Das Verhältnis von Δi zu i_o gibt Gl.3.8 wieder:

$$\Delta i/i_o = 1/2 \left(\sqrt{w_o + \Delta w} - \sqrt{w_o - \Delta w} \right) / \sqrt{w_o} \qquad (3.8)$$

Die experimentellen Werte $\Delta i/i_o$ für $\Delta w = 60\ min^{-1}$ und drei Umdrehungsgeschwindigkeiten $w_o = 300$, 600 und 1000 min^{-1} sind in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz f in Abb.3.5 dargestellt. Die Werte für Δi und i_o wurden durch Oxidation von 10^{-2} $M[Fe(CN)_6]^{4-}$ in 0.5 M K_2SO_4 Lösung erhalten und oszilloskopisch entsprechend Abb.3.3 bestimmt. Nach Gl.3.8 wird keine Abhängigkeit des Verhältnisses $\Delta i/i_o$ von f erwartet, die erwarteten Werte sind gestrichelt in Abb.3.5 eingezeichnet. Gl.3.8 läßt sich also experimentell wegen der Trägheit des hydrodynamischen Systems nur für sehr niedrige Frequenzen (f < 1 Hz) bestätigen. Diese Frequenzen sind jedoch zu klein, um in Verbindung mit der Lock-in Technik eine brauchbare Zeitauflösung zu liefern. Für die Praxis hat sich eine Modulationsfrequenz f von 4 - 5 Hz als brauchbar erwiesen. Der Zusammenhang zwischen i_o und Δi kann dann jedoch nur experimentell bestimmt werden.

3.4.2. Die pulsförmige hydrodynamische Modulation

Für Korrosionsuntersuchungen mit der RRDE hat sich die pulsförmige hydrodynamische Modulation als zweckmäßig erwiesen. Mit dieser Methode ist es wie bei der sinusförmigen Modulation möglich, elektronische Offsetströme und Ströme von Oberflächenreaktionen des Ringmaterials abzutrennen von Strömen, die durch Redoxsysteme aus der Lösung hervorgerufen werden. Zusätzlich kann aber noch unterschieden werden, ob die am Ring nachgewiesenen Redoxprodukte direkt aus der Lösung am Ring umgesetzt werden, oder von der Scheibe stammen. Die Frequenz der Modulation wird hierbei so gewählt, daß nach einer Übergangszeit von ca. 1 s für kurze Zeit (ca. 0.5 s - 1 s) ein hydrodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Wird der Ringstrom nur durch Redoxsysteme aus der Lösung verursacht, erhält man ein rechteckiges Strom-Zeit-Profil, wie in Abb.3.6a gezeigt. Sind die am Ring umgesetzten Produkte Korrosionsprodukte der Scheibe, so ist für hydrodynamische Gleichgewichtsbedingungen

der Übertragungsfaktor unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit w. In einem zeitlichen Übergangsbereich von ca. 0.5 s treten bei der Änderung der Rotationsgeschwindigkeit Spikes auf (Abb.3.6b), die zur sicheren Bestimmung von kleinen Korrosionsströmen verwendet werden können. Die Spikes können qualitativ durch die Änderung der Diffusionsgrenzschicht mit der Umdrehungsgeschwindigkeit und einem damit verbundenem Pumpeffekt erklärt werden. Die Größe der Spikes ist abhängig von der Elektrodengeometrie und der Modulationsamplitude. Empirisch kann bei der Verwendung eines genau bekannten, elektrochemischen Korrosionssytems (hier: Fe in 0.5 M H_2SO_4) die Höhe der Spikes linear mit dem absoluten Ringstrom bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit w korreliert und damit geeicht werden (Abb.3.7). Elektronische Offsets verändern die Höhe der Spikes nicht. Bei einer zusätzlichen Umsetzung von Redoxsystemen aus der Lösung, werden Strom-Zeit-Profile entsprechend Abb.3.6c erhalten, die noch die Informationen aus Abb.3.6a und 3.6b enthalten. Hängt der Korrosionsstrom jedoch von der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode ab, wird am Ring ein Strom-Zeit- Profil entsprechend Abb.3.6a erhalten, so daß eine genaue Unterteilung des gemessenen Stroms in Korrosionsstrom der Scheibe und direkte Umsetzung von Produkten aus der Lösung problematisch sein kann (z.B. Fe, 1 M NaOH). Abb.3.6d gibt den zeitlichen Verlauf von w wieder. Die pulsförmige Modulation wurde bei allen Untersuchungen im Passivbereich von Fe und Fe/Cr- Legierungen eingesetzt. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 $\mu A/cm^2$ Korrosionstrom.

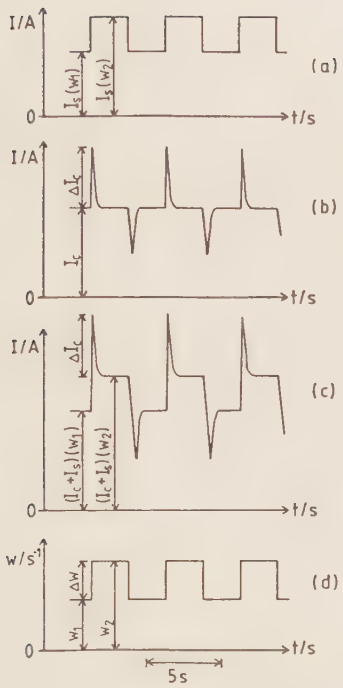


Abb.3.6 Modulation des Ringstroms mit der Zeit während der pulsförmigen hydrodynamischen Modulation, für verschiedene experimentelle Bedingungen (schematisch), a) Umsetzung eines Redoxsystems aus der Lösung, b) Nachweis von Korrosionsprodukten der Scheibe, c) Umsetzung eines Redoxsystems aus der Lösung und gleichzeitig von Korrosionsprodukten der Scheibe, d) Modulation der Umdrehungsgeschwindigkeit mit der Zeit.

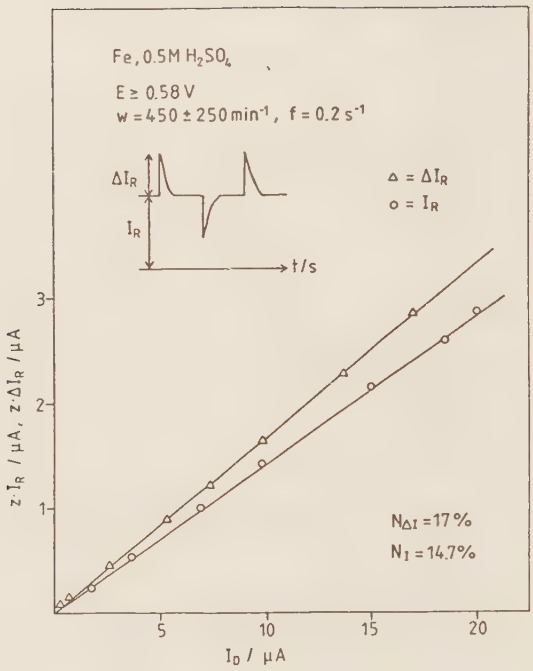


Abb.3.7 Vergleich zwischen der Höhe der hydrodynamisch gebildeten Strompulse ΔI_R und dem Ringstrom I_R bei konstanter Rotation einer Fe- RRD- Elektrode, Fe(II)- Korrosion in 0.5 M H_2SO_4, im Bereich des Aktiv- Passivübergangs bei E = 0.58 V, startend mit einer vorpassivierten Elektrode, w = 450 ± 250 min^{-1}, $N_{\Delta I}$, N_I = Übertragungsfaktoren für Puls ΔI_R und stationären Strom I_R.

4. Auswertung der XPS- Messungen

Die Grundlagen der Methode XPS sind in /1,15/ ausführlich beschrieben, ebenfalls die Herleitung der verwendeten Gleichungen zur Berechnung der Schichtdicke und der Zusammensetzung einer Passivschicht. Die verwendeten Gleichungen und Konstanten sind in den Einzelkapiteln über Fe, Cr und Fe/Cr jeweils gesondert angegeben und werden dort auch diskutiert.

Alle XPS- Peaks wurden mit einem Rechner (DEC, LSI 11/2) digital aufgenommen und anschließend verarbeitet. Die rechnerische Auswertung erfolgte nach einem in der Literatur ausführlich beschriebenen Verfahren /16,17/ mit einfachen Basic-Programmen, die größtenteils der Literatur /7/ entnommen wurden. Die wichtigsten Gleichungen werden in den folgenden zwei Abschnitten angegeben, für alle weiteren Einzelheiten sei auf /15/ verwiesen.

4.1. Untergrundsubtraktion

Auf dem Weg zur Oberfläche verliert ein Teil der emittierten Photoelektronen durch inelastische Wechselwirkungen mit dem durchquerten Medium kinetische Energie und trägt so zum Untergrund bei /15/. Vor der Integration des Signals zur Intensitätsbestimmung muß dieser Untergrund subtrahiert werden. Eine sichere theoretische und quantitative Beschreibung des Untergrundes existiert noch nicht, so daß heute in der Literatur im allgemeinem zwei verschiedene Methoden der Untergrundsubtraktion gebräuchlich sind. Um den Einfluß der Untergrundsubtraktion auf die aus XPS- Daten erhaltenen Aussagen zu testen, wurde bei der Auswertung der Fe2p3/2- Spektren die zwei folgenden, in der Literatur häufig verwendeten Methoden der Untergrundsubtraktion angewendet und verglichen.

4.1.1. Linearer Untergrund

In vielen Fällen wird ein linearer Untergrund subtrahiert /15,18/

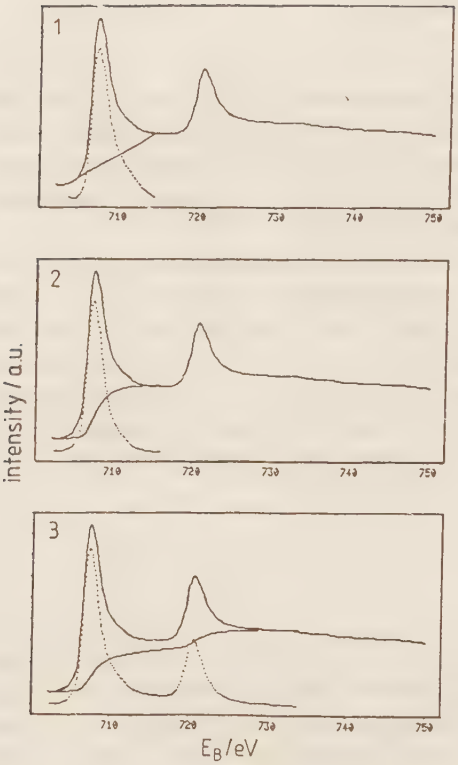


Abb.4.1 Fe2p- Untergrundsubtraktion bei gesputterten Fe-Proben, (1) linear; (2) nicht linear nach Gl.4.1, N_U variabel, Endpunkt vor dem Fe2p1/2-Signal; (3) wie (2) mit N_U = 0.08 und Endpunkt hinter dem Fe2p1/2- Signal.

(Abb.4.1(1)). Die Wahl der Anfangs- und Endpunkte ist häufig jedoch nicht eindeutig und von subjektiven Kriterien abhängig /18/, so daß die Vergleichbarkeit der Auswertung verschiedener Experimentatoren schlecht sein kann. Bei dicken Oxidschichten wird der Untergrund im Bereich des metallischen Peaks zu steil und schneidet einen Teil der Intensität des metallischen Signals ab. Das kann sehr stark die Aussagen über die metallische Phasengrenze bei Legierungen beinflussen (Kap.8.).

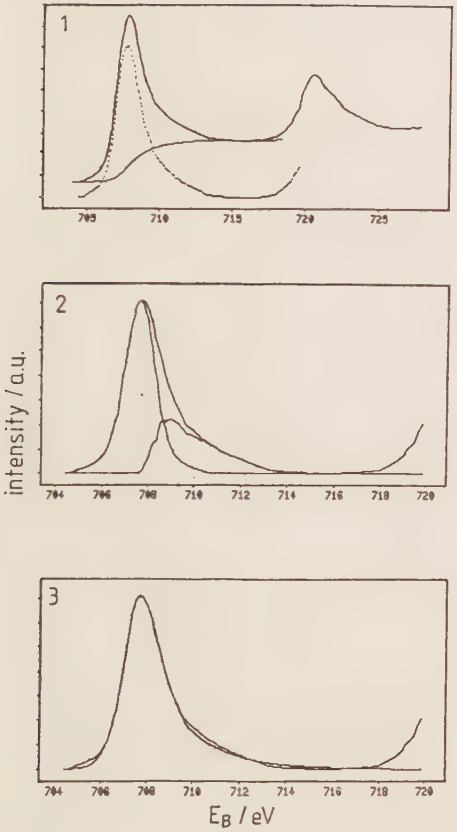


Abb.4.2 Bestimmung der Peakparameter des Fe(0)- Standards: (1) Untergrundsubtraktion, (2) Gauss- Lorentz-Fit mit Tail, (3) angefittetes Gesamtsignal mit Gl.4.4.

4.1.2. Nichtlinearer Untergrund

Die heute am meisten verwendete, auf Shirley /19/ zurückgehende Methode nimmt an, daß die Zahl der inelastisch gestreuten Elektronen und damit der Untergrund proportional zum integrierten XPS- Signal in Richtung niedrigerer Bindungsenergie ist. Die Höhe des Untergrundes B(x) an einem Punkt x ist also proportional zur Peak-Fläche Q nach Subtraktion des Untergrundes bis zu diesem Punkt (Gl.4.1).

$$B(x) = Q\ N_U + B(x_a) \qquad (4.1)$$

$B(x_a)$ ist die mittlere Zählrate am Startpunkt x_a der Untergrundsubtraktion, N_U ist eine Proportionalitätskonstante. Der Anfangspunkt x_a liegt bei niedrigen Bindungsenergien vor dem Peak, seine Lage kann bis zu einigen eV variieren, ohne das die Untergrundsubtraktion davon beeinflußt wird. N_U wird solange variiert, bis daß der Untergrund asymptotisch einen Endpunkt $B(x_b)$ erreicht. Die Wahl des Endpunkts ist willkürlich und bestimmt den Wert des Parameters N_U und damit die Form des Untergrundes. In Abb.4.1(2) wurde der Endpunkt der Untergrundsubtraktion wie in fast allen Literaturstellen /15,20/ in den Bereich zwischen dem Fe2p3/2- und dem Fe2p1/2- Peak gelegt. Hierbei können jedoch Satellitenpeaks abgeschnitten werden /20/. In Abb.4.1(3) liegt als weitere Möglichkeit der Endpunkt hinter dem Fe2p1/2- Peak. Für die Auswertung der Fe2p3/2- Signale ist N_U im Fall von Abb.4.1(2) abhängig von der Oxidschichtdicke. Legt man den Endpunkt hinter den Fe2p1/2- Peak, so lassen sich alle Untergrundsubtraktionen unabhängig von der Oxidschichtdicke mit konstantem N_U = 0.08 durchführen. Der Einfluß des Endpunktes auf die berechneten Fe- Oxidschichtdicken ist relativ klein, die aus den XPS- Spektren ermittelte Stöchiometrie hängt hingegen stark von der verwendeten Untergrundsubtraktion ab (Kap.6.).

Zur Auswertung der Cr2p3/2-, Fe2p3/2- und O1s- Signale wurde in dieser Arbeit eine nichtlineare Untergrundsubtraktion durchgeführt, mit N_U = variabel und dem Endpunkt der Untergrundsubtraktion zwischen den 2p3/2- und 2p1/2- Peaks. Anhand der Fe2p3/2- Peaks wird zusätzlich der Einfluß der Untergrundsubtraktion auf die XPS- Ergebnisse gezeigt (Kap.6.).

4.2. Peakentfaltung

XPS- Peaks haben eine Halbwertsbreite von ca. 1 - 3 eV, die Bindungsenergien verschiedener Oxidationsstufen eines Elementes liegen häufig nur wenige eV auseinander, so daß es zu einer

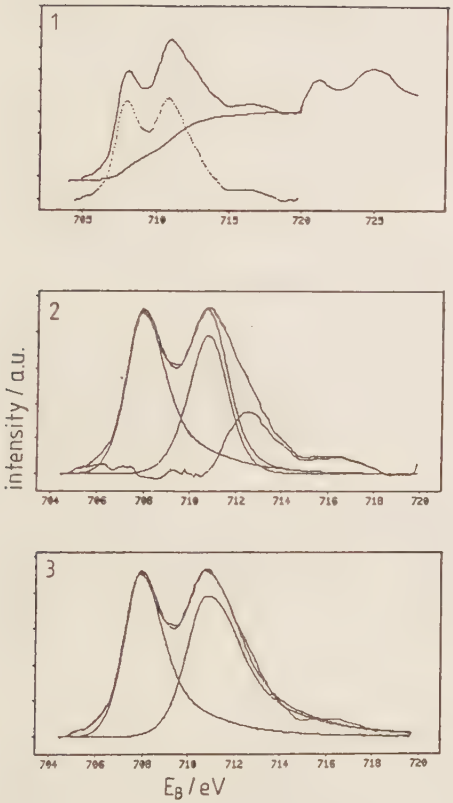


Abb.4.3 Bestimmung der Peakparameter von Fe(II), (1) Untergrundsubtraktion, (2) Gauss- Lorentz-Fit mit Tail, unter Verwendung der Fe(0)- Parameter, (3) angefitteter Gesamtpeak.

überlagerung verschiedener Peaks kommt. Aus den experimentell gemessenen Summenpeaks wurden die Beiträge der einzelnen Spezies durch Anfittung des Gesamtpeaks mit den Standardpeaks von reinen Substanzen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt /7,16,17/. Die Standardpeaks F(x) wurden durch gemischte Gauß- Lorentz- Kurven G(x) (Gl.4.2) beschrieben, die für Bindungsenergien größer als das Peakmaximum einen zusätzlichen asymmetrischen Anteil T(x) (Gl.4.3) besaßen. Zur Anfittung wurden nur die Peakhöhen h der Einzelpeaks variiert, so

daß nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein lineares Gleichungssystem gelöst werden mußte /7,16,17/.

$$G(x) = 1/\{[1+g(x-x_o)^2/w^2]\exp[(1-g)\cdot\ln(2)\cdot(x-x_o)^2/w^2]\} \quad (4.2)$$

$$T(x) = a\cdot\exp[b(x-x_o)]\cdot[1-\exp(-c(x-x_o)^2/w^2)]\cdot\delta \quad (4.3)$$

$$F(x) = [G(x) + T(x)]\cdot h \quad (4.4)$$

$$\delta = \begin{cases} 1 \text{ für } x > x_o \\ 0 \text{ für } x < x_o \end{cases}$$

h = Peakhöhe, x_o = Peakposition, w = Parameter für Peakbreite, g = Gauss/Lorentz- Anteil, a, b, c, = Asymmetriekonstanten, x = Bindungsenergie

Der symmetrische Gauß- Lorentz- Teil G(x) der Gl.4.2 ist /16/ entnommen, die Form des asymmetrischen Anteils T(x) ist in /21/ beschrieben. Die Anfittung nach der Methode der kleinsten Fehlerqadrate ist in /7/ beschrieben. Die Meßwerte wurden nicht gewichtet und nicht geglättet.

4.3. Bestimmung der Konstanten der Standardpeaks

Die Konstanten der Standardpeaks wurden durch Anfittung von Gl.4.4 an die XPS- Spektren von Standard Proben bekannter Zusammensetzung bestimmt. Die Herstellung der Standards ist in Tab.4.1 aufgelistet (siehe auch Abb.4.4). Die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten stehen in Tab.4.2. Zur Anfittung von Gl.4.4 an einen einzelnen Peak (z.B. Fe(0)2p3/2) wurde der Peak am Peakmaximum gespiegelt (Abb.4.2(2)), wodurch der symmetrische Teil erhalten wurde. Die Differenz des gespiegelten Peaks zum experimentellen Peak bei höheren Bindungsenergien als das Peakmaximum ergab den asymmetrischen Teil (Abb.4.2(2)) G(x) und T(x) wurden dann durch einen nicht linearen "least square fit" mit dem in /7/ beschriebenen Basic Programm angefittet. Im Falle

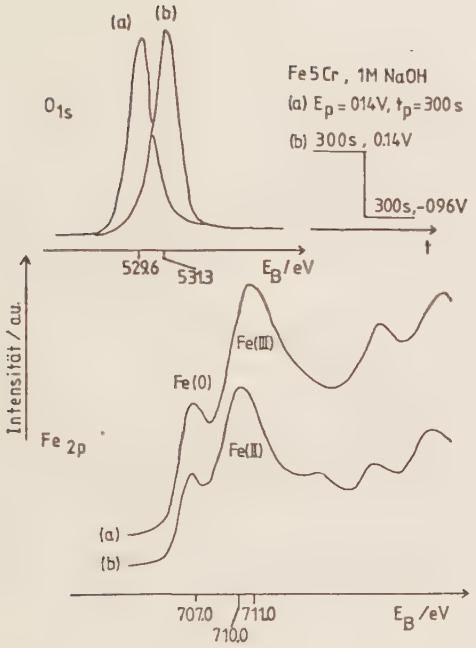


Abb.4.4 Fe2p- und O1s- Peaks von Standardproben, zur Bestimmung der Peakparameter für OH^-, O^{2-}, Fe(II) und Fe(III); (a) Fe_2O_3, (b) $Fe(OH)_2$.

der oxidischen Peaks wurde der symmetrische Anteil durch Anfittung bis zum Peakmaximum unter Berücksichtigung des metallischen Peaks bestimmt (Abb.4.3(2)), anschließend wurde wie bei den einzelnen Peaks der asymmetrische Anteil angefittet (Abb.4.3(3)). Das Verfahren ist in /22/ näher beschrieben.

Tabelle 4.1
Herstellung der Standardproben zur Bestimmung der Peakparameter.

Spezies	(Signal)	Präparation
Fe(0)	(Fe2p3/2)	oxidfreigesputterte Fe- Probe
Cr(0)	(Cr2p3/2)	oxidfreigesputterte Cr- Probe
Fe(II)	(Fe2p3/2)	Fe15Cr in 1 M NaOH, passiviert bei E_p = 0.14 V (t_p = 300 s), reduziert bei E_{red} = -0.96 V (t_{red} = 300 s)
Fe(III)	(Fe2p3/2)	Fe in 1 M NaOH, E_p = 0.34 V (t_p = 300 s)
Cr(III) (1)	(Cr2p3/2)	Cr in 0.5 M H_2SO_4 , E_p = 0.6 V bzw. Fe15Cr in 1 M NaOH, E_p = 0.14 V (t_p = 300 s)
OH^-	(O1s)	(siehe Fe(II))
O^{2-}	(O1s)	(siehe Fe(III))

Tabelle 4.2
Peakparameter der Standardpeaks

Element	g	w /eV	a	b /eV^{-1}	c	x_o (E_B) /eV
O^{2-}	0.51	0.95	0	0	0	529.6
OH^-	0.5	0.9	0	0	0	531.3
Cr(0)	0.7	0.9	0.5	-0.6	1.7	574.6
Cr(III) (1)	(0.5)	(1.35)	(1.18)	(-0.89)	(1.6)	(576)
Fe(0)	0.53	0.9	0.49	-0.4	1.7	707.0
Fe(II)	0.3	1.1	0.49	-0.4	1.7	710.0
Fe(III)	0.5	1.6	0.49	-0.4	1.7	711.0

(1): Die oxidischen Cr2p3/2- Signale wurden in Abhängigkeit vom Material (Cr, Fe/Cr) und der Probenpräparation mit leicht variierten Parametern angefittet.

5. Bildung der Passivschicht, theoretische Gleichungen

Die Bildung des Passivfilms auf vielen Metallen u.a. auch Fe wird gewöhnlich durch ein Modell beschrieben, welches aus den Arbeiten von Cabrera, Mott /23/ und Vetter /5/ herstammt. Die Beziehung zwischen der Gesamtstromdichte i_f und der Feldstärke im Oxid $\Delta\Phi_{ox}/d$ ist nicht linear und wird durch eine allgemeine Gleichung der Form

$$i_f = A_f \cdot \exp(B_f \cdot \Delta\Phi_{ox}/d) \qquad (5.1)$$

beschrieben. Der präexponentielle Faktor A_f ist proportional der Beweglichkeit der Ionen in Abwesenheit eines elektrischen Feldes. B_f ist der Feldstärkekoeffizient, $\Delta\Phi_{ox}$ der Spannungsabfall über der Oxidschicht und d die Dicke der Oxidschicht. Die Feldstärke beträgt einige 10^6 V/cm /5/. Die Gesamtstromdichte i_f setzt sich zusammen aus der Schichtbildungsstromdichte i_l und der Korrosionsstromdichte i_c .

$$i_f = i_l + i_c \qquad (5.2)$$

Der Zusammenhang zwischen i_l und i_c wird für Fe durch die Theorie von Vetter und Gorn /24,25/ sowie von Heusler /26/ beschrieben und soll hier kurz zusammengefaßt werden.

5.1. Zusammenhang zwischen Schichtbildungs- und Korrosionstromdichte

Nach Vetter und Gorn /25/ ist der Transport von Ionen durch die Phasengrenze Oxid/Elektrolyt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidbildung und der Korrosion. Oxidbildung und Korrosion sind Parallelreaktionen, die beide von der Überspannung $\eta_{2,3}$ /25/ an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt abhängen. Das wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$i_c = i_{c,0} \cdot \exp(\alpha_c^+ \cdot F \cdot \eta_{2,3}/RT) \qquad (5.3)$$

$$i_l = i_{l,0} \exp(\alpha_l^+ \cdot F \cdot \eta_{2,3}/RT) - \exp(-\alpha_l^- \cdot F \eta_{2,3}/RT) \qquad (5.4)$$

α_c^+ , α_l^+ , α_l^- sind Durchtrittsfaktoren /25/, $i_{c,0}$, $i_{l,0}$ Austauschstromdichten. Im instationären Fall (vernachlässigbare kathodische Ströme in Gl.5.4) erhält man nach Substitution von $\eta_{2,3}$ die folgende Beziehung zwischen i_l und i_c :

$$i_l = L(i_c / i_c(1 \text{ A cm}^{-2}))^{\gamma} \qquad (5.5)$$

mit $\gamma = \alpha_l^+ / \alpha_c^+$

L ist eine Konstante. Bei der doppelt logarithmischen Auftragung von i_l gegen i_c wird eine Gerade mit der Steigung γ erhalten. Die Gültigkeit der Gleichungen 5.2 - 5.5 wurde von /25/ an Fe in 0.5 M H_2SO_4 galvanostatisch für i_f < 50 $\mu A/cm^2$ nachgewiesen. Für höhere Stromdichten läßt sich Gl.5.5 experimentell nicht mehr bestätigen (Kap.6.5.). Der Ansatz nach /25/ kann nicht zur theoretischen Berechnung der Zeitabhängigkeit von i_l und i_c bei potentiostatischen Transienten verwendet werden, da die Abhängigkeit von $\eta_{2,3}$ von der Feldstärke im Oxid in der Theorie nicht enthalten ist.

Während nach /25/ i_l und i_c als Parallelreaktionen vom gleichen Spannungsabfall ($\eta_{2,3}$) abhängig sind, ist nach /27/ der Gesamtstrom i_f nach Gl.5.6 (identisch mit Gl.5.1) von der Feldstärke in der Oxidschicht abhängig. Der Korrosionsstrom ist nach Gl.5.7 von der Feldstärke in der Helmholtzschicht an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt abhängig.

$$i_f = A_f \cdot \exp(B_f \cdot \Delta\Phi_{Ox} / d) \qquad (5.6)$$

$$i_c = A_c' \cdot \exp(B_c' \cdot \Delta\Phi_H / d_H) \qquad (5.7)$$

Unter der Annahme, daß die Feldstärke in der Oxidschicht proportional zu der Feldstärke in der Helmholtzschicht ist, und daß der Potentialabfall über der Oxidschicht wesentlich größer

als an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt ist, erhält man die Gln.5.8 - 5.12.

$$\Delta\Phi_{ox} / d = K_H \cdot \Delta\Phi_H / d_H \qquad (5.8)$$

$\Delta\Phi_H$ = Spannungsabfall über der Helmholtzschicht
d_H = Dicke der Helmholtzschicht
K_H = Proportionalitätskonstante

$$\Delta\Phi_{ox} = E - E_f = \Delta E \qquad (5.9)$$

E_f = Potential der ersten Oxidbildung
E = gemessenes Potential

$$i_f = A_f \cdot \exp(B_f \cdot \Delta E / d) \qquad (5.10)$$

$$i_c = A_c \cdot \exp(B_c \cdot \Delta E / d) \qquad (5.11)$$

$$i_l = i_f - i_c \qquad (5.12)$$

Die Gleichungen 5.10 - 5.12 lassen sich mathematisch nicht in die Gleichungen 5.2 - 5.5 überführen, jedoch können bei geeigneter Wahl der Parameter A_f, B_f, A_c, B_c die gleichen experimentellen Zusammenhänge wie mit der Theorie von /25/ bzw. Gl.5.5 beschrieben werden (vergl. Kap.6.5.4.). Die Interpretation der instationären Korrosion mit den Gleichungen 5.10 - 5.12 ist also der Theorie nach /25/ vollkommen gleichwertig.

Die Konstanten A_f, B_f, A_c und B_c können experimentell durch potentiostatische Transienten an vorpassivierten Elektroden bestimmt werden. Eine theoretische Herleitung der Gleichungen 5.10 und 5.11 und eine theoretische Interpretation der in den Gleichungen enthaltenen Parameter soll innerhalb dieser Arbeit nicht erfolgen. Im Falle einer vernachlässigbaren Korrosion existieren verschiedene Modelle, aus denen Gl.5.10 hergeleitet werden kann /5,27/. In dieser Arbeit dienen die Gleichungen 5.10 - 5.12 unter Verwendung experimenteller Werte für A_f, B_f, A_c und B_c zur theoretischen Berechnung des zeitlichen Verlaufs der

Oxidschichtbildung. Dieser kann dann mit den experimentellen Meßdaten verglichen werden.

5.2. Experimentelle Bestimmung von A_f , B_f , A_c , B_c , E_f

Die in den Gln.5.10 und 5.11 enthaltenen Konstanten können durch Potentialsprünge an vorpassivierten Elektroden erhalten werden. Durch eine potentiostatische Vorpassivierung wird eine definierte Anfangsoxidschichtdicke d_o erzeugt. Nach einem anschließenden Potentialsprung auf ein höheres Potential wird bei kurzen Zeiten (ms- Bereich) eine konstante Gesamtstromdichte i_f und Korrosionstromdichte i_c bei konstanter Schichtdicke d_o gemessen. Der Beitrag der bei Potentialerhöhung während kurzer Zeiten neu entstehenden Schichtdicke Δd zu d_o beträgt nur wenige Prozent und kann vernachlässigt werden. In einer doppelt logarithmischen Darstellung von i_f gegen die Zeit t werden nach der kapazitiven Umladung (t < 1 ms) Plateauwerte des Stroms (Kap.6. und 7.) erhalten. Durch Auftragung der Plateauwerte von i_f und i_c gegen den Potentialsprung oder gegen die Feldstärke $\Delta E/d_o$ können die Konstanten A_f , B_f , A_c und B_c erhalten werden. Die Schichtdicke d_o ist dem Vorpassivierungspotential E_s proportional und kann somit variiert werden. Das Oxidbildungspotential E_f wird experimentell durch Extrapolation des Schichtdickenzuwachses Δd (bzw. der Zunahme der Schichtbildungsladung ΔQ_l) in Abhängigkeit vom Passivierungspotential für verschiedenen Zeitbereiche auf $\Delta d = 0$ (bzw. $\Delta Q_l = 0$) erhalten (Abb.5.2).

Die für Fe und Cr bestimmten Werte für die Parameter der Gleichungen 5.10 und 5.11 sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben und werden dort auch diskutiert.

5.3. Berechnung der Zeitabhängigkeit von Strom und Schichtdicke

Mit den Gln.5.10 - 5.12 kann durch Rechnersimulation die Zeitabhängigkeit von i_f , i_l , i_c sowie der Korrosionsladung und

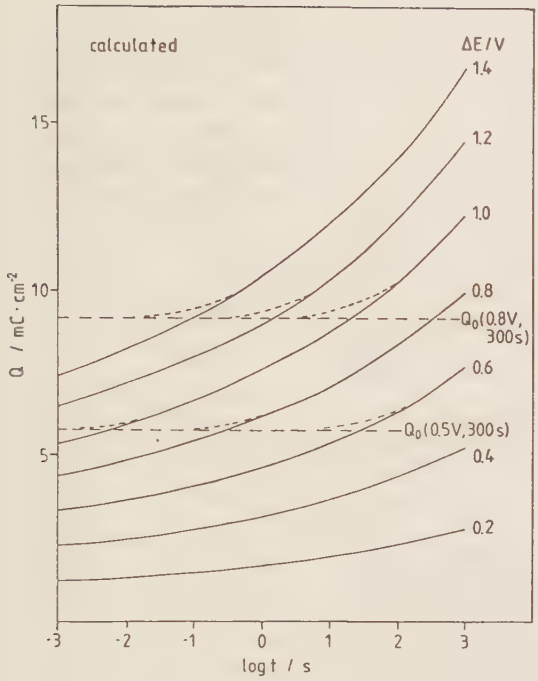


Abb.5.1 Zeitabhängigkeit der potentiostatischen anodischen Schichtbildungsladung (keine Korrosion) bei der angegebenen Potentialdifferenz $\Delta E = E_p - E_f$, startend mit einer oxidfreien Oberfläche, Rechnersimulation nach Gl.5.16, unter Verwendung der experimentell an Fe in 1 M NaOH ermittelten Werte für A_f und B_f (Tab.6.2), (-----) startend mit vorpassivierten Elektroden.

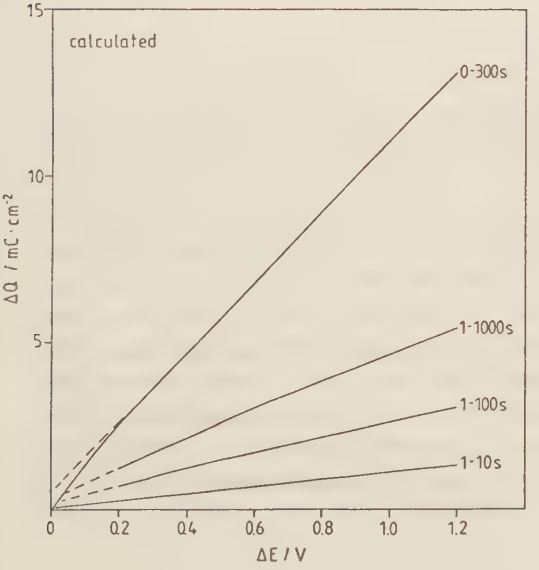


Abb.5.2 Wie Abb.5.1, Anstieg der anodischen Ladung für verschiedene Zeitintervalle in Abhängigkeit von ΔE.

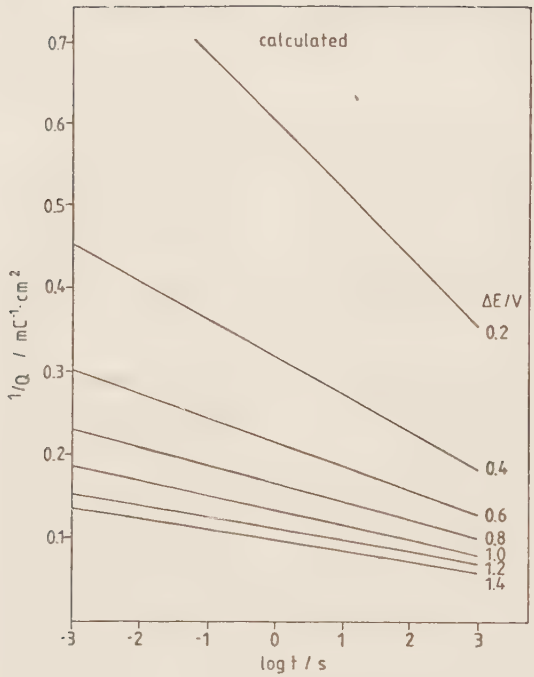


Abb.5.3 Wie Abb.5.1, Auftragung der reziproken Ladungen gegen log(t) für verschiedene ΔE.

der Schichtbildungsladung unter potentiostatischen und potentiodynamischen Bedingungen berechnet werden . Das Prinzip soll hier für den Fall einer vernachlässigbaren Korrosion gezeigt werden ($i_f = i_L$).

Beginnend mit einer Anfangsoxidschichtdicke d_O bzw. Anfangs-Schichtbildungsladung Q_O erhält man nach einem Potentialsprung mit Gl.5.10 einen Strom i_f , der für kurze Zeiten (z.B. 10 µs) als konstant angesehen werden kann. Aus der Integration des Schichtbildungsstroms wird die Zunahme der Oxidbildungsladung ΔQ erhalten, welche zu Q_O addiert wird (Gl.5.16). Durch wiederholte Anwendung dieser Schritte wird die Zeitabhängigkeit der Oxidschichtbildung erhalten. Potentiodynamische Bedingungen können durch Variierung von ΔE simuliert werden (Gl.5.18).

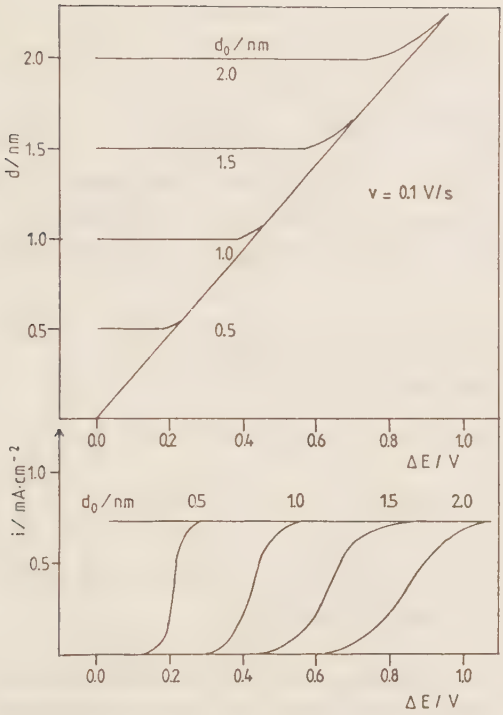


Abb.5.4 Rechnersimulation einer potentiodynamischen Strom-Spannungskurve für v = 0.1 V/s, unter Verwendung der Werte für A_f und B_f von Fe in 1 M NaOH, verschiedene Anfangsschichtdicken d_O. Gleichzeitig wird die Zunahme der Oxidschichtdicke mit dem Potential unter den gleichen Bedingungen dargestellt.

(a) Potentiostatische Bedingungen:

$$i(t) = A_f \cdot \exp(B_f \cdot \Delta E \cdot K_Q / Q_l) \qquad (5.13)$$

$$i(t) = A_f \cdot \exp(B_f \cdot \Delta E \; K_Q / \int_{t=0}^{t} i(t)dt + Q_O) \qquad (5.14)$$

$$t = n \cdot \Delta t \qquad (5.15)$$

$$i(n \cdot \Delta t) = A_f \cdot \exp\left(B_f \cdot \Delta E \cdot K_Q / \sum_{j=0}^{n-1} i(j \cdot \Delta t) \cdot \Delta t + Q_O\right) \qquad (5.16)$$

K_Q ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Schichtbildungsladung Q_l und der Schichtdicke d. Δt ist die Schrittweite bei der Simulation, n die Anzahl der Schritte und j eine Laufzahl.

(b) Potentiodynamische Bedingungen:
Gl.5.18, kombiniert mit Gl.5.16

$$v = \Delta E / \Delta t \qquad (5.17)$$

$$\Delta E = \Delta E_O + v\, n\, \Delta t \qquad (5.18)$$

ΔE_O ist die Start- Potentialdifferenz, v die Potentialvorschubgeschwindigkeit.

Als Grundlage für weitere Diskussionen zeigen Abbn.5.1 - 5.5 die Ergebnisse einer Rechner Simulation des Oxidwachstums mit der Zeit bei vernachlässigbarem Korrosionsbeitrag unter Verwendung der an Fe in 1 M NaOH bestimmten Parameter A_f und B_f (Tab. 6.2). Die Schichtbildungsladung Q_l wächst nach einer Induktionszeit unabhängig von der Anfangsoxidschichtdicke d_O bzw Q_O (Abb.5.1). Beginnend mit verschiedenen Anfangsoxidschichtdicken bzw. Vorpassivierungspotentialen münden alle Transienten zum gleichen Endpotential in den Transienten, der bei der Polarisation, ausgehend von einer oxidfreien Elektrode, beim gleichen Potential gemessen wird. Mit abnehmendem Q_O oder größer werdendem Potentialsprung verschiebt sich der Schnittpunkt zu kürzeren Zeiten.

Die Schichtbildungsladung und damit die Oxidschichtdicke steigen für definierte Zeitintervalle linear mit ΔE an (Abb.5.2). Die reziproke Schichtbildungsladung $1/Q_l$ bei einem definiertem Passivierungspotential, aufgetragen gegen log(t),

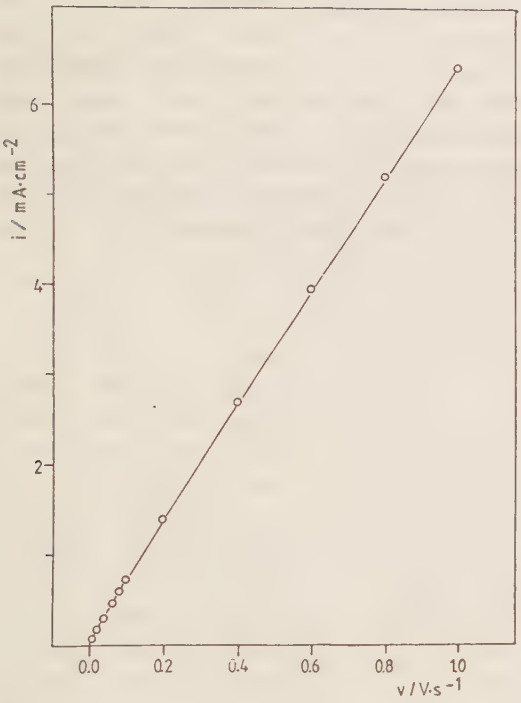


Abb.5.5 Wie Abb.5.4, Abhängigkeit der Plateauwerte des potentiodynamischen Oxidationsstroms von v.

ergibt entsprechend dem reziprok logarithmischen Wachstumsgesetz Geraden (Abb.5.3) /5/. Aus der reziproken Steigung dieser Geraden, aufgetragen gegen ΔE, erhält man in guter Näherung den Feldstärke- Koeffizienten B_f /5/.

Das Ergebnis der Simulation potentiodynamischer Kurven mit den Werten A_f und B_f für Fe in 1 M NaOH ist in Abb.5.4 gezeigt. Es werden potentialunabhängige Oxidbildungsströme erhalten, deren Plateau- Werte unabhängig von der Anfangsoxidschichtdicke d_O sind. Der Schichtbildungstrom ist vom Potentialvorschub linear abhängig (Abb.5.5). Zusätzlich ist in Abb.5.4 die Zunahme der Schichtdicke mit dem Potential für die gleichen Bedingungen gezeigt.

Die in Abbn.5.1 - 5.5 enthaltenen Aussagen sind in der Literatur häufig beschrieben /5,27/ und werden hier nur noch einmal zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse gezeigt. Mit der Rechnersimulation können auch wesentlich kompliziertere Ionenwanderungsgesetze auf ihre Gültigkeit überprüft werden. Die experimentelle Bestimmung von mehr als den in den Gln.5.10 - 5.12 enthaltenen Parametern wird jedoch sehr unsicher und willkürlich, so daß solche Versuche hier nicht beschrieben werden.

6. Das passive Eisen

6.1. Einleitung

Fe ist wegen seiner technischen Bedeutung als Werkstoff mit das am häufigsten in der Elektrochemie untersuchte Element. Es ist bisher intensiv mit praktisch allen existierenden in-situ und ex-situ Methoden untersucht worden. Einen Überblick geben /26,28-40/. Trotz vieler Untersuchungen gibt es bis heute noch keine allgemein akzeptierte quantitative Vorstellung über die Bildung und den Aufbau der Passivschicht. Ein wesentlicher Grund dafür ist, daß die Eigenschaften der Passivschicht im hohen Maße von der Probenpräparation abhängen, welche individuell von den einzelnen Experimentatoren unterschiedlich durchgeführt wird. Qualitativ ist allgemein das folgende Bild akzeptiert:

Die Passivschicht auf Fe besteht im Wesentlichen aus γ - Fe_2O_3, welches evt. auch stark hydratisiert ist. Im Inneren der Schicht an der Phasengrenze zum Metall wird eine Fe_3O_4 - Schicht diskutiert, evt. findet ein kontinuierlicher Übergang von Fe_3O_4 zu γ - Fe_2O_3 statt /41/. Die Dicke der Fe_2O_3 - Schicht nimmt linear mit dem Potential zu. Üblicherweise liegt die Dicke der Passivschicht im Bereich < 6 nm. In neutraler bis alkalischer Lösung befindet sich an der Phasengrenze zum Elektrolyten eine stark hydroxidhaltige Schicht, evt. FeO(OH). In alkalischer Lösung sind die Passivschichten bei pH 8 bis pH 14 gleich aufgebaut /26,30/. Bei einer Auftragung der Passivschichtdicke gegen E(HESS) für eine definierte Oxidationsszeit fallen in diesem pH- Bereich alle Werte unabhängig vom pH- Wert auf eine Gerade /26/.

Innerhalb dieser Arbeit wurde Fe oberflächenanalytisch mit XPS in Kombination mit elektrochemischen Messungen in 1 M NaOH untersucht. Es wurde hierbei großer Wert auf einen definierten Ausgangszustand (oxidfreie Probe) und definierte Oxidationsbedingungen gelegt. Oberflächenanalytische Messungen an Fe in saurer Lösung waren in Verbindung mit der Transferzelle bei schlechtem Randschluß nicht möglich, da sich die Proben nach Abschalten der Gegenelektrode schnell aktivieren. Eine Einbettung

der Proben in organisches Harz ist jedoch bei UHV- Messungen nicht möglich. Ellipsometrische Messungen zeigen, daß die Passivschichten auf Fe für pH- Werte > pH 8 identisch aufgebaut sind /26/, so daß die in 1 M NaOH erhaltenen Resultate auch Rückschlüsse auf niedrigere pH- Werte erlauben. Einige elektrochemische Messungen in 0.5 M H_2SO_4 geben zusätzliche Informationen über die Kinetik der Passivschichtbildung.

6.2. Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen von Fe in 1 M NaOH

6.2.1. Experimentelles

Die Elektroden und die allgemeine Durchführung der Messungen sind in Kap.2. beschrieben. Bei allen elektrochemischen Messungen wurden die Proben mit $w = 600\ min^{-1}$ rotiert. Eine Änderung der Rotationsgeschwindigkeit hatte für $E > -0.6$ V im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Meßergebnisse. Für den Rauhigkeitsfaktor werden in Abhängigkeit von der experimentellen Durchführung die Werte 1 und 2 angenommen. Der verwendete Rauhigkeitsfaktor wird bei allen experimentellen Daten mit angegeben. Eine Diskussion des Rauhigkeitsfaktors erfolgt in Kap.6.2.9..

6.2.2. Probenvorbehandlung

Für die Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Messungen war eine definierte Vorbehandlung der Fe- RRD- Elektroden sehr wichtig. Mechanisch mit Diamandspray bis 1 µm polierte Elektroden wurden in 1 M NaOH bei -0.96 V 3 min lang reduziert. Anschließend wurden sie einige Sekunden in 0.5 M H_2SO_4 eingetaucht, um Oxid- und Hydroxidreste sowie Verunreinigungen zu entfernen. Die noch mit H_2SO_4 benetzte rotierende Elektrode wurde dann potentiostatisch wieder bei -0.96 V in 1 M NaOH eingetaucht. Eine so vorbehandelte Elektrodenoberfläche kann als weitgehend oxidfrei angesehen werden. Als Test für die Reproduzierbarkeit

dieser Vorbehandlung diente die potentiodynamische Oxidationskurve. Eine saubere Probenoberfläche ohne Oxid- und Hydroxidreste liefert eine potentiodynamische Kurve entsprechend Abb.6.2 und sollte nur die dort gezeigten Peaks aufweisen.

6.2.3. Korrosionsmessungen mit der RRDE

Mit der RRDE konnte an den Halbringen gleichzeitig die Korrosion von Fe(II) und Fe(III) nachgewiesen werden. Die Korrosionsrate von Fe in 1 M NaOH ist so gering, daß die Korrosionsprodukte nur mit der hydrodynamischen Pulsmodulation nachgewiesen werden konnten (Kap.3.4.2.). Obwohl übersättigte Lösungen bei kurzen Zeiten im Bereich der Übertragungszeit der Ionen von der Scheibe zum Ring häufig stabil sind, muß im Falle von Fe in alkalischer Lösung beachtet werden, daß sich lösliche Hydroxo- Komplexe sowie schwerlösliche Niederschläge bilden können. Eine Ausfällung größerer Hydroxidmengen vor der Elektrode kann jedoch ausgeschlossen werden, da hydrophobe, nicht abgespülte Fe- Proben (Kap.6.3) die gleichen XPS- Signale und damit nur einen geringen OH^- Anteil zeigen, wie Proben, die mit Wasser abgespült wurden.

6.2.4. Potentiodynamische Polarisationskurven

Potentiodynamische Polarisationskurven geben einen guten Überblick über die Oxidations- und Reduktionsprozesse eines passiven Metalls. Abb.6.1 sowie der obere Teil von Abb.6.2 zeigen potentiodynamische Stromspannungskurven von Fe in 1 M NaOH. Die Kurven entsprechen den in der Literatur /42-44/ beschriebenen Kurven, die Peaks sind mit römischen Ziffern entsprechend /44/ bezeichnet. Abb.6.2 zeigt nur den ersten Oxidations-Reduktionszyclus, beginnend mit einer oxidfreien Oberfläche bei $E = -0.96$ V. Die Änderung der Stromspannungskurve bei weiteren Durchläufen wird in Abb.6.1 gezeigt. Die Interpretation der Peaks erfolgt in Anlehnung an die Literatur, die XPS- und elektrochemischen Messungen dieser Arbeit bestätigen die

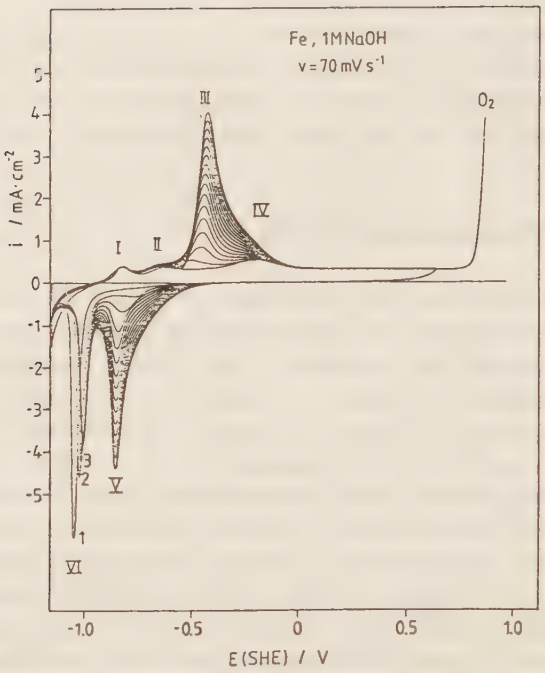


Abb.6.1 Veränderung der potentiodynamischen Stromspannungskurve von Fe (RRDE, w = 600 min^{-1}) in 1 M NaOH, startend mit einer oxidfreien Elektrode bei E_S = -1.16 V, während 16 Zyklen zwischen -1.16 V und 0.64 V, v = 70 mV/s. Die Peaks sind entsprechend /44/ mit römischen Ziffern gekennzeichnet. 1,2,3: Reduktionspeak von Fe- Oxid zu metallischem Fe während des 1., 2., 3. Zyklus.

Zuordnung der Peaks zu einzelnen Oberflächenprozessen. Peak I entspricht einer Ladung von 300 $\mu C/cm^2$ (r = 1) (Abb.6.3), die im Bereich 0.01 V/s bis 1 V/s unabhängig von der Potential-Vorschubgeschwindigkeit v und der Zahl der vorangegangenen Zyklen ist. Peak I kann der Oxidation von adsorbiertem Wasserstoff

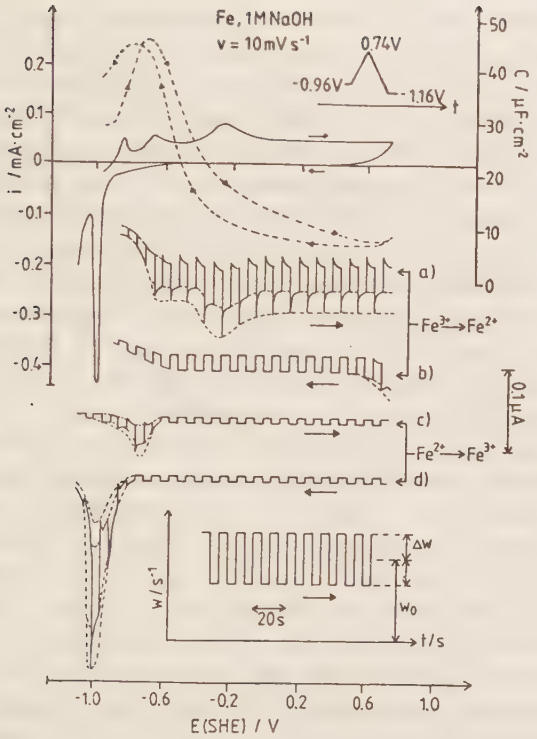


Abb.6.2 Potentiodynamische Stromspannungskurve und Kapazität (gestrichelte Linie) einer Fe- RRDE in 1 M NaOH, startend mit einer oxidfreien Oberfläche bei E_S = -0.96 V, v = 10 mV/s, w = 450 ± 250 min^{-1}, f = 0.1 s. Unterer Teil: Veränderung der Ringströme während der potentiodynamischen Polarisation, die absoluten Werte werden nicht gezeigt, da die wesentliche Information in der Änderung der Ringströme durch die hydrodynamische Modulation enthalten ist. a), b) Nachweis von Fe(III)- Korrosion, c), d) Nachweis von Fe(II)- Korrosion.

zugeordnet werden /44/. Peak II entspricht einer erhöhten Fe(III)- Auflösung /44/. Gleichzeitig wird in diesem Potentialbereich die erste Fe(III)- Oxidbildung mit XPS nachgewiesen. Der Peak ist bei zu großem Potentialvorschub (z.B. 0.5 V/s, Abb.6.3 nicht mehr zu erkennen, da für diese Bedingungen die Stromdichte der Schichtbildung (Fe(II) und Fe(III)) den Korrosionspeak vedeckt. Peak III zeigt die Oxidation von Fällungsschichten aus Fe(II)- Oxid oder Hydroxid an. Dieser Peak ist abwesend während der ersten potentiodynamischen Oxidation einer oxidfreien Probe (Abb.6.2). Bei Peak IV wird eine innere Fe(II)- Schicht, die bis -0.2V gebildet wurde, zu Fe(III)- Oxid aufoxidiert. Die entsprechende Ladung beträgt 750 $\mu C/cm^2$ und ist im Bereich 0.01 V/s - 0.7 V/s unabhängig von v (Abb.6.3). Während die Ladungen Q1 und Q4 von Abb.6.3 den beschriebenen Prozessen zugeordnet werden können, stellt Qs eine Überlagerung mehrerer Vorgänge dar, nämlich die Deckschichtbildung und Korrosion von Fe(II) und Fe(III) (siehe Kapitel 6.2.5.6. und Abb.6.17) und soll daher nicht weiter interpretiert werden. Bei Potentialen > 0 V wird Fe_2O_3 mit konstantem Schichtbildungsstrom gebildet, der entsprechend Abb.6.4 abhängig von v ist. Peak V entspricht der Reduktion einer Fe(III)- Fällungsschicht, die sich während vorangegangener Durchläufe auf der Elektrodenoberfläche ausgebildet hat. Er ist während des ersten Durchlaufs nicht vorhanden (Abb.6.2). Bei Peak VI wird die Fe(III)- Oxidschicht zu Fe(II)- Hydroxid und anschließend zu metallischem Fe reduziert (Kap.6.4.). Die Zuordnungen können durch die XPS- Untersuchungen und teilweise auch die RRDE- Messungen gestützt werden, was in den folgenden Kapiteln gezeigt werden wird.

Der untere Teil von Abb.6.2 zeigt die Änderung der Ringströme einer pulsförmig modulierten RRDE während des ersten potentiodynamischen Zyklus, beginnend mit einer oxidfreien Fe-Elektrode. Die Änderung der Ringströme bei Modulation der Rotationsgeschwindigkeit beinhaltet alle Informationen über die Korrosionsprodukte (Kap.3.). Während des ersten anodischen Vorlaufs wird bei tiefen Potentialen < -0.66 V nur lösliches

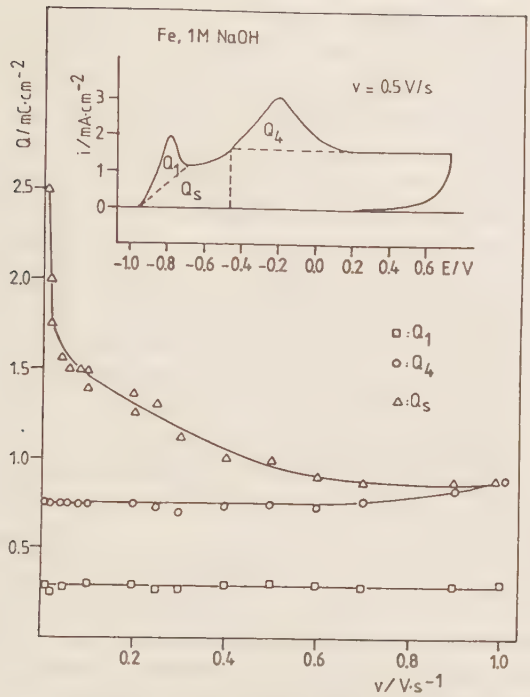


Abb.6.3 Oberer Teil: Auswertung der potentiodynamischen Stromspannungskurve von Fe in 1 M NaOH, startend mit einer oxidfreien Oberfläche; unterer Teil: Abhängigkeit der den Peaks I und IV zugeordneten Ladungen Q1 und Q4 sowie der eingezeichneten Schichtbildungsladung Qs von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v.

Fe(II) gefunden. Bei -0.66 V wird die Fe(II)- Korrosion innerhalb eines Bereiches < 100 mV durch eine Fe(III)- Korrosion ersetzt (Abb.6.2). Dieser Wechsel weist auf eine Änderung der Stöchiometrie an der Phasengrenze Oxid / Elektrolyt hin, entsprechende Ergebnisse wurden auch mit XPS gefunden.. Für E > 0 V wird die Fe(III)- Korrosionsrate entsprechend der Schichtbildungsstromdichte potentialunabhängig. Nach Kalibrierung

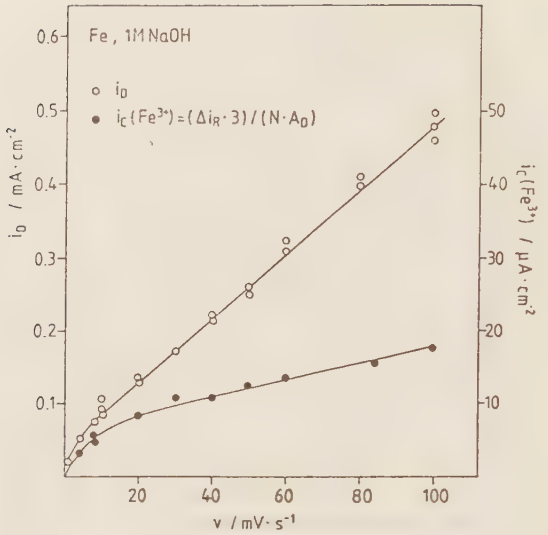


Abb.6.4 Abhängigkeit der Gesamtstromdichte i_D und der Fe(III)-Korrosionstromdichte i_C (Fe(III)) (gemessen durch hydrodynamische Pulsmodulation) einer RRDE ($w = 600\ min^{-1}$) von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v, für E > 0 V, startend mit einer oxidfreien Elektrode.

der Spikes (Kap.3.) können die Korrosionsstromdichten quantitativ bestimmt werden. Abb.6.4 zeigt die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte und Fe(III)- Korrosionsstromdichte von v, der Beitrag der Korrosion zum Gesamtstrom beträgt max. 10 %. Während des potentiodynamischen Rücklaufs werden keine löslichen Fe(III)-Spezies mehr gefunden. Bei der Reduktion der Fe(III)- Oxidschicht zu Fe(II)- und dann zum metallischen Fe wird lösliches Fe(II) gebildet. Mit der hydrodynamischen Modulation beobachtet man während des ersten anodischen Vorlaufs für E < 0 V eine periodische Änderung des Scheibenstroms (< 5%). Das weist auf einen rührabhängigen Korrosionsanteil hin. Die Reduktion von potentiodynamisch oder potentiostatisch gebildeten Fe-

Oxidschichten zu metallischem Fe bei E < -0.96 V (Peak VI) ist nicht vollständig, es bleibt eine 1 bis 2 Monolagen dicke Fe-Hydroxidschicht zurück, die beim zweiten anodischen Durchlauf als Peak III sichtbar wird. Diese Schicht verhindert den Abtransport der während der anodischen Polarisation entstehenden Korrosionsprodukte in die Lösung, so daß an den Halbringen für den zweiten und alle weiteren anodischen Zyklen keine Korrosionsprodukte mehr nachweisbar sind. Die Ausfällung und Anreicherung von Korrosionsprodukten an der Oberfläche wird durch das Anwachsen der Peaks III und V sichtbar gemacht. Wie der unveränderte Grundstrom während mehrfacher Zyklen zeigt, wird unter dieser Fällungsschicht weiterhin die barriereartige Passivschicht gebildet und reduziert, die sich schon während des ersten Oxidationszyklus bildet. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen die Notwendigkeit einer definierten Probenvorbehandlung. So ist es nicht ausreichend, zur Herstellung einer oxidfreien Fe- Elektrode in 1 M NaOH eine vorher gebildete Oxidschicht elektrochemisch zu reduzieren, da wegen der verbleibenden Hydroxidschicht bei der erneuten Oxidation zusätzlich eine Fällungschicht entsteht. In dieser Arbeit wurden deshalb die Proben zusätzlich mit 0.5 M H_2SO_4 geätzt und es wurde darauf geachtet, daß bei danach aufgenommenen potentiodynamischen Oxidationskurven die Peaks III und V abwesent waren.

6.2.5. XPS- Messungen

6.2.5.1. Experimentelles

Vor den XPS- Untersuchungen in Verbindung mit der Transferzelle wurden die Elektroden oxidfrei gesputtert. Die gesputterten Elektroden wurden potentiostatisch bei -0.96 V in 1 M NaOH getaucht und danach durch einen Potentialsprung oxidiert. Die Oxidation wurde nach einer definierten Oxidationszeit (t > 1 ms) durch Abschalten der Gegenelektrode mit einem Reed- Relais beendet. Die Oxidschichten verändern sich bei Verlust der

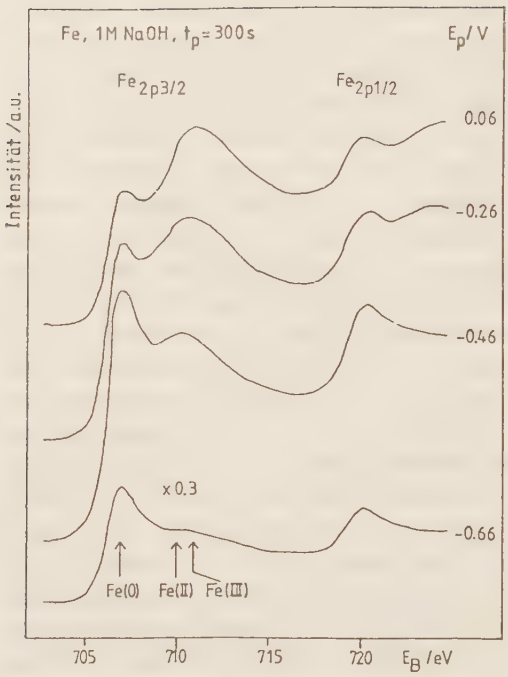


Abb.6.5 Fe2p- Peaks von in 1 M NaOH passivierten Fe-Elektroden, Passivierungspotentiale E_p wie angegeben, t_p = 300 s, die Lage der Fe2p3/2-Peaks von Fe(0), Fe(II) und Fe(III) ist angedeutet.

Potentialkontrolle nicht. Elektropolierte und dann elektrochemisch bei -1.16 V reduzierte Proben lieferten nach anschließender elektrochemischer Oxidation und Herausziehen aus dem Elektrolyten unter Potentialkontrolle die gleichen Resultate. Auch das Abspülen mit Wasser nach der elektrochemischen Probenpräparation ändert die Zusammensetzung und Dicke der Passivschicht nicht, wenn der äußere Bereich der Passivschicht Fe(III) enthält. Das konnte durch Vergleich mit hydrophoben, nicht abgespülten Fe- Proben gezeigt werden (Kap.6.3.). Reines Fe(II)- Hydroxid wird jedoch bei mehrfachem Spülen mit Wasser entfernt.

Quantitative Aussagen über Schichtdicke und Zusammensetzung sind abhängig von der verwendeten Untergrundsubtraktion, den

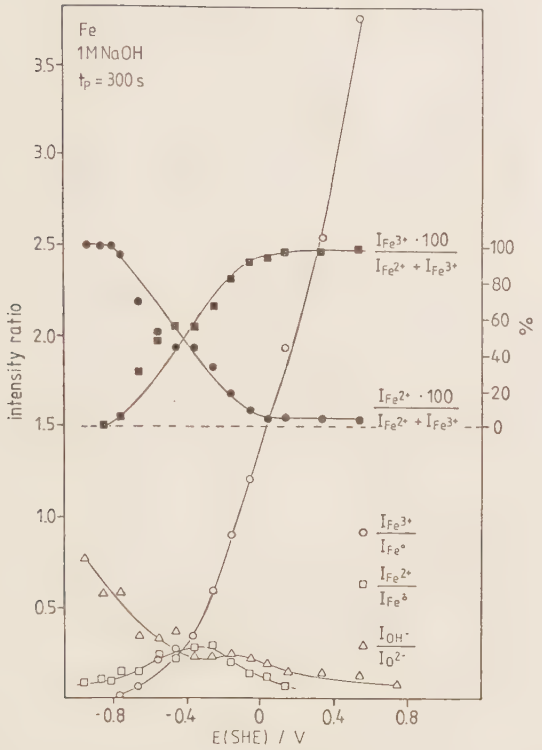


Abb.6.6 Unter Anwendung der nichtlinearen Untergrundsubtraktion aus den Fe2p3/2 und O1s Spektren erhaltene Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit vom Passivierungspotential E (t_p = 300 s), im oberen Teil zusätzlich der Fe(II) und Fe(III) Anteil der Passivschicht bei Annahme einer homogenen Verteilung.

Peakparametern der zur Anfittung verwendeten Standardpeaks, dem Oberflächenmodell und den Werten für die Atomdichten und mittleren freien Weglängen der Photoelektronen /15/. Im folgenden Abschnitt soll der Einfluß der XPS- Auswertung auf die erhaltenen

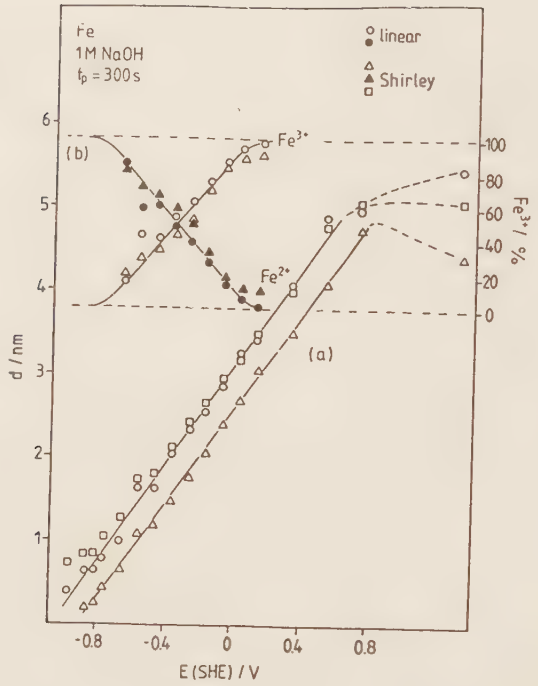


Abb.6.7 (a) Aus dem Fe2p3/2- Signal erhaltene Oxidschichtdicke in Abhängigkeit vom Passivierungspotential E (t_p = 300 s) nach drei verschiedenen Untergrundsubtraktionen: 1. Δ nach Gl.4.1 mit N_U = variabel, 2. □ nach Gl.4.1 mit N_U = 0.08, 3. ○ linearer Untergrund, (b) Fe(II) und Fe(III) Anteil der Passivschicht bei Annahme einer homogenen Verteilung für die verschiedenen Untergrundsubtraktionen.

Zusammensetzungen und Schichtdicken von Fe- Proben, die 300 s lang bei verschiedenen Potentialen oxidiert wurden, detailiert gezeigt werden.

Tabelle 6.1
Liste der verwendeten Gleichungen und Parameter zur Berechnung der Passivschichtdicke auf Fe in 1 M NaOH

(1) Einschichtenmodell zur Berechnung der Gesamtoxidschichtdicke d unter der Annahme einer homogenen Fe(II)- und Fe(III)-Verteilung:

Gl.6.1:

$$I(Fe(ox))/I(Fe(0)) = R1 \cdot (\exp[d / (\lambda(Fe(ox)) \cdot \cos\theta)] - 1)$$

mit $R1 = D(Fe(ox)) \cdot \lambda(Fe(ox)) / D(Fe(0)) \cdot \lambda(Fe(0))$

(2) Zweischichtenmodell zur Berechnung von d_1 (Fe(II)-Schichtdicke) und d_2 (Fe(III)- Schichtdicke):

Gl.6.2:

$$I(Fe(II))/I(Fe(0)) = R2 \cdot (\exp[d_1 / (\lambda(Fe(ox)) \cdot \cos\theta)] - 1)$$

mit $R2 = D(Fe(II)) \cdot \lambda(Fe(ox)) / D(Fe(0)) \cdot \lambda(Fe(0))$

Gl.6.3:

$$I(Fe(III))/I(Fe(0)) = R3 \cdot F1 \cdot F2$$

mit $F1 = \exp[d_2 / (\lambda(Fe(ox)) \cdot \cos\theta)] - 1)$
$F2 = \exp[-d_1 / (\lambda(Fe(ox)) \cdot \cos\theta)]$
$R3 = D(Fe(III)) \cdot \lambda(Fe(ox)) / D(Fe(0)) \cdot \lambda(Fe(0))$

(3) Stöchiometrie der Passivschicht

Gl.6.4

$$n(O)/n(Fe(ox)) = I(O1s) \cdot \sigma(Fe2p3/2) / I(Fe(ox)) \cdot \sigma(O1s)$$

Symbole und Werte:

I(Fe(ox)) : Peakintensität des oxidischen Fe2p3/2- Gesamtsignals, unter

		Annahme einer homogenen Fe(II), Fe(III)- Verteilung
I(Fe(II)), I(Fe(III)), I(Fe(0)):		Peakintensitäten der Fe(II), Fe(III) und Fe(0)- 2p3/2- Signale
I(O1s)	:	Intensität des O1s- Signals
$D(Fe(ox)) = 0.066\ Mol/cm^3$	:	mittlere Atomdichte der Fe-Ionen in der Schicht, wird hier näherungsweise gleich D(Fe(III)) gesetzt
$D(Fe(III)) = 0.066\ Mol/cm^3$	:	Atomdichte von Fe_2O_3 /58/
$D(Fe(II)) = 0.06\ Mol/cm^3$	:	mittlere Atomdichte von $Fe(OH)_2$ und FeO
$D(Fe(0)) = 0.141\ Mol/cm^3$	:	Atomdichte von Fe /58/
$\lambda(Fe(ox)) = 2.7$ nm		mittlere freie Weglängen der Fe2p3/2- Photoelektronen in der Passivschicht
$\lambda(Fe(0)) = 1.5$ nm		und im Fe, berechnet nach /59/
$\sigma(Fe2p3/2) = 12.65$		Photoionisationsquerschnitte der Fe2p3/2- und der O1s- Signale nach /60/,
$\sigma(O1s) = 3.61$		korrigiert nach /61/
R1 = 0.84		
R2 = 0.77		G1.6.1 - 6.3

$R3 = 0.84$

$\Theta = 0^{\circ}$	:	Austrittswinkel der Photoelektronen, gegen die Oberflächennormale
d	:	Gesamtschichtdicke der Passivschicht, bei Annahme einer homogenen Verteilung
d_1 , d_2	:	Dicke der Fe(II)- und der Fe(III)- Schicht
$n(O)$	:	Mole Sauerstoff / cm^3
$n(Fe(ox))$	:	Mole Fe- Ionen / cm^3

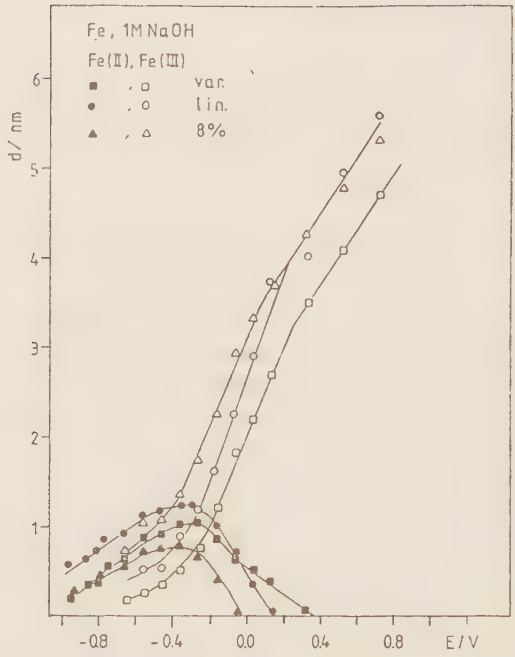


Abb.6.8 Aus dem Fe2p3/2- Signal unter Annahme eines 2- Schichtenmodells (vergl. Abb.6.11) erhaltene Fe(II)- und Fe(III)- Oxidschichtdicken in Abhängigkeit vom Passivierungspotential E (t_p = 300 s) nach drei verschiedenen Untergrundsubtraktionen.

6.2.5.2. Einfluß der Untergrundsubtraktion, Peakentfaltung und des Oberflächenmodells auf Schichtdicke und Schichtzusammensetzung

Die Fe2p3/2- Peaks wurden in 3 Peaks entfaltet, die Fe(0), Fe(II) und Fe(III) zugeordnet werden /45-54/. Die Anpassung der Standardpeaks ist in Kap.4. und Abb.4.2 beschrieben. Die Parameter der Standardpeaks sind abhängig von der Untergrundsubtraktion. Die verschiedenen Arten der

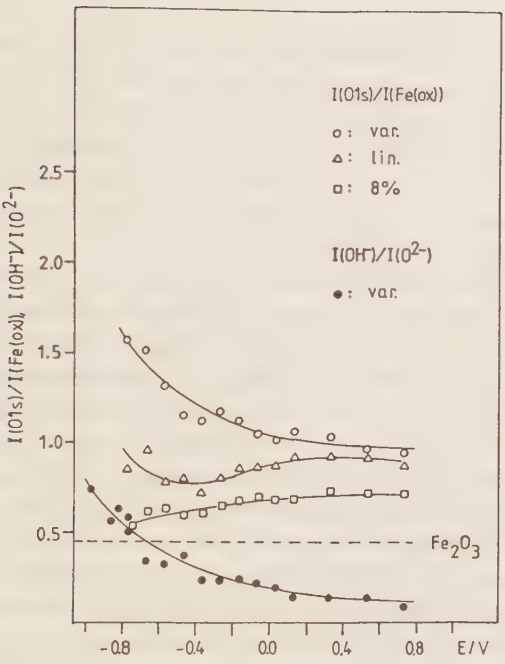


Abb.6.9 Intensitätsverhältnis des O1s- Peaks zum oxidischen Fe2p3/2- Peak in Abhängigkeit vom Potential (t_p = 300 s) bei verschiedenen Untergrundsubtraktionsmethoden (wie Abb.6.7), das zusätzlich eingezeichnete, aus dem O1s- Peak erhaltene OH^-/O^{2-} Verhältnis ist weitgehend (< 10%) unabhängig von der Untergrundsubtraktion.

Untergrundsubtraktion und die Methode der Peakentfaltung sind in Kap.4. beschrieben. Einige repräsentative Fe2p3/2- Peaks sind in Abb.6.5 gezeigt. Nach Untergrundsubtraktion und Peakentfaltung werden zunächst Intensitätsverhältnisse erhalten (Abb.6.6, Untergrundsubtraktion nach Gl.4.1, N_U = variabel, siehe Abb.4.1(2)). Aus diesen Verhältnissen können dann unter Annahme eines Oberflächenmodells Schichtdicke und Schichtzusammensetzung

berechnet werden. Das Intensitätsverhältnis $I(OH^-)/I(O^{2-})$ ist wegen des flachen Verlaufs des Untergrundes im Bereich des O1s-Peaks wenig abhängig von der Untergrundsubtraktion (< 10 %). Das Verhältnis I(Fe(III))/I(Fe(II)) ist sehr abhängig von der Untergrundsubtraktion und den Parametern der Standardpeaks (die Unterschiede können mehr als 20% betragen). Die Auswertung des gesamten oxidischen Peaks I(Fe(ox)) = I(Fe(II)) + I(Fe(III)) liefert Werte für die Gesamtoxidschichtdicke (Gl.6.1, Tab.6.1), die weitgehend unabhängig von Untergrundsubtraktion und Peakentfaltung zu gleichen Aussagen führen (Abb.6.7). Nach Abb.6.7 liefert die Subtraktion eines linearen Untergrundes und eines Untergrundes nach Gl.4.1 mit N_U = 0.08 die gleiche Potentialabhängigkeit der Gesamtoxidschichtdicke, die Untergrundsubtraktion nach Gl.4.1 mit variablen N_U ergibt um 0.3 nm kleinere Werte mit der gleichen Steigung. Der im oberen Teil von Abb.6.7 gezeigte Fe(II) und Fe(III)- Gehalt wurde unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Spezies berechnet.

Zur Bestimmung der Schichtdicke und Zusammensetzung aus den XPS- Signalen muß ein Oberflächenmodell angenommen werden. Für Fe können als Grenzfälle eine homogene Verteilung von Fe(II) und Fe(III) Spezies oder eine zwei Schichtenstruktur mit einer inneren Fe(II)- und einer äußeren Fe(III)- Schicht angenommen werden (Tab.6.1). Die mit den beiden Modellen berechneten Gesamtschichtdicken weichen nur wenig voneinander ab. Winkelabhängige XPS- Messungen zeigen eine Anreicherung von Fe(III) in den äußeren Bereichen der Passivschicht an (Kap.6.2.5.3.). Ebenfalls weist die alleinige Korrosion von Fe(III) für E > -0.66 V (Kap.6.2.4.) auf ein reines Fe(III)- Oxid an der Phasengrenze Oxid- Elektrolyt hin. Diese Gründe rechtfertigen die Auswertung der XPS- Daten in den weiteren Kapiteln mit einem zwei- Schichten Modell, obwohl ein kontinuierlicher Übergang von Fe(II) nach Fe(III) in der Schicht wahrscheinlicher ist. Abb.6.8 zeigt die Potentialabhängigkeit der Dicke und Zusammensetzung der Passischschicht nach einer Oxidationszeit von 300 s. Weiterhin wird der Einfluß der Untergrundsubtraktion auf die Daten bei ungünstiger Wahl der Standardpeakparameter gezeigt, um die mögliche Fehlerbreite der

XPS- Auswertungen zu verdeutlichen. Während die Steigung der Fe(III)- Schichtdickenzunahme von der Peakauswertung wenig beeinflußt wird, zeigen die Dicke der inneren Fe(II)- Schicht und die extrapolierten Schnittpunkte der Fe(III)- Schichtdicke mit der Potentialachse eine stärkere Abhängigkeit von der Peakauswertung.

Aus dem Intensitätsverhältnis zwischen dem oxidischen O1s- Peak und dem oxidischen Fe2p3/2- Peak läßt sich theoretisch die stöchiometrische Zusammensetzung der Passivschicht nach Gl.6.4 (Tab.6.1) berechnen. Die absolute Intensität des oxidischen Fe2p3/2- Peaks ist im Gegensatz zum O1s- Signal wegen des stark ansteigenden Untergrundes sehr abhängig von der Art der verwendeten Untergrundsubtraktion. Damit wird auch das Verhältnis I(O1s)/I(Fe(ox)) abhängig von der Untergrundsubtraktion (vergl. Abb.6.9), so daß die Stöchiometrie aus dem Verhältnis I(O1s)/I(Fe(ox)) nicht erhalten werden kann. Das erwartete Intensitätsverhältnis für die Stöchiometrie Fe_2O_3, berechnet nach Gl.6.4 , ist in Abb.6.9 zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet. Aus dem Verhältnis $I(OH^-)/I(O^{2-})$ kann man auf einen hohen Anteil an Oxid in der Schicht schließen. Die Auswertung wird hier nicht durch Unsicherheiten der Untergrundsubtraktion belastet.

Zur Vergleichbarkeit der einzelnen XPS- Experimente untereinander und für den Vergleich mit elektrochemischen Daten ist es also notwendig, die XPS- Peaks aller Experimente in der gleichen Weise mit der gleichen Untergrundsubtraktion , den gleichen Standardpeaks und dem gleichen Oberflächenmodell auszuwerten. Die XPS- Daten aller folgenden Abbildungen wurden mit der variablen Untergrundsubtraktion (Gl.4.1, N_U = variabel, siehe Abb.4.1(2)) und den gleichen Peakparametern (Tab.4.2) und einem zwei Schichtenmodell (Tab.6.1) ausgewertet. Zur Genauigkeit absoluter Angaben über Schichtdicken und Zusammensetzung sei auf die Abbn.6.7 und 6.8 verwiesen.

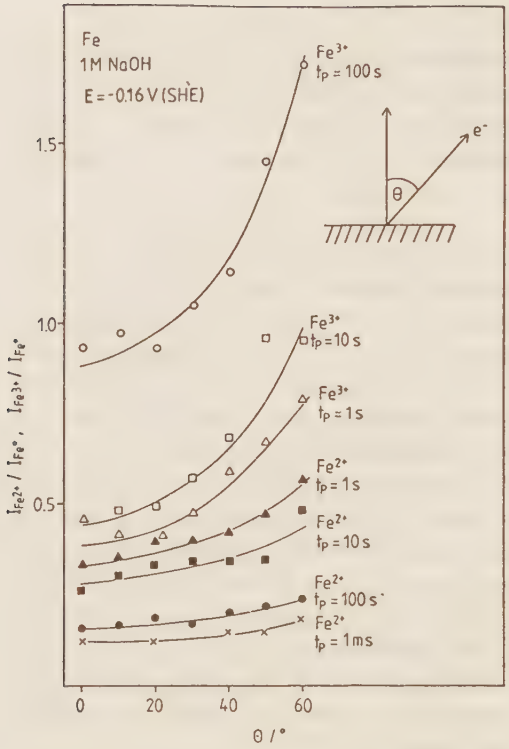


Abb.6.10 Abhängigkeit der aus dem Fe2p3/2- Signal ermittelten I(Fe(II))/I(Fe(0)) und I(Fe(III))/I(Fe(0)) Verhältnisse vom Austrittswinkel der Photoelektronen, Passivierungspotential E = -0.16 V, t_p wie angegeben.

6.2.5.3. Winkelabhängige XPS- Messungen

Abb.6.10 zeigt die Abhängigkeit der Fe- Signale vom Austrittswinkel Θ (gegen die Oberflächennormale gemessen) für verschieden lang bei E = -0.16 V oxidierte Proben. Bei diesem Potential wird der metallische Fe2p3/2- Peak auch bei langen

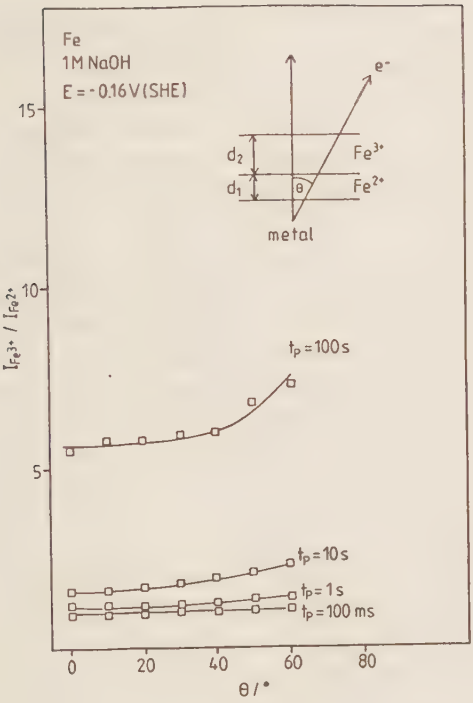


Abb.6.11 Winkelabhängigkeit des I(Fe(III))/I(Fe(II))-Verhältnisses von passiven Fe- Elektroden, E = -0.16 V, t_p wie angegeben.

Zeiten > 100 s noch nicht zu stark durch die darüberliegende Fe_2O_3 - Schicht abgeschwächt, so daß die XPS- Spektren noch sicher ausgewertet werden können. Für kurze Oxidationszeiten t < 100 s erhält man Schichten mit höherem Fe(II)- Anteil. Die Winkelabhängigkeit des Fe(III)/Fe(II)- Verhältnisses zeigt Abb.6.11. Der Anstieg dieses Verhältnisses mit θ zeigt, daß Fe(III) in den äußeren Bereichen der Passivschicht angereichert ist. Als Grenzfall kann ein zwei- Schichtenmodell angenommen werden, mit einer Fe(II)- Schicht im Inneren des Oxids und einer äußeren Fe(III)- Schicht.

Für Zeiten > 100 s enthält die Schicht nur noch einen sehr

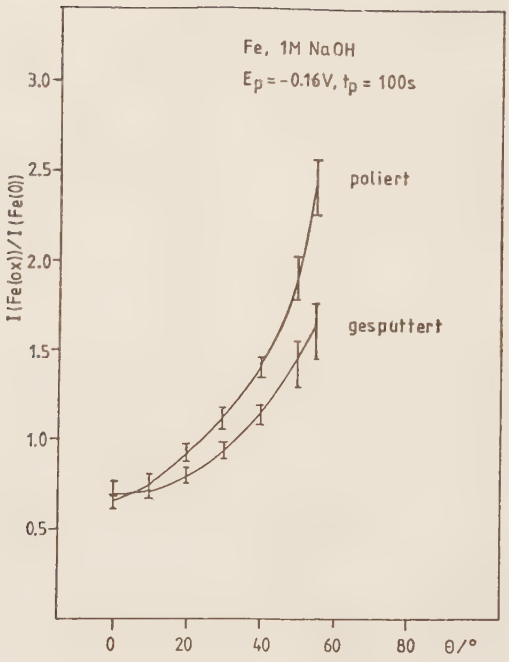


Abb.6.12 Winkelabhängigkeit des Verhältnisses des oxidischen Fe2p3/2 Gesamtsignals I(Fe(ox)) zum metallischen Signal I(Fe(0)) für verschieden vorbehandelte Oberflächen (passives Fe, E = -0.16V, t_p = 100 s).

kleinen Fe(II)- Anteil, so daß man ein 1- Schichtenmodell (Gl.6.1, Tab.6.1) zur Beschreibung anwenden kann. Die Werte für R1 und für die reduzierte Schichtdicke $d/\lambda(Fe(ox))$ können dann experimentell aus winkelabhängigen XPS- Messungen erhalten werden. Es ist jedoch zu beachten, daß Gl.6.1 unter der Annahme einer atomar flachen Schicht hergeleitet wurde /15/ und Oberflächenrauhigkeiten die Gültigkeit dieser Beziehung einschränken können /55-57/. Messungen an dünnen Oxidschichten auf Hf zeigten, daß sich die Winkelabhängigkeit des Verhältnisses des oxidischen zum metallischen Hf- Signals von gesputterten und anschließend an der Luft oxidierten Proben nicht durch Gl.6.1 (mit den entsprechenden Werten für Hf) beschreiben ließ. Das konnte qualitativ durch Rauhigkeitseffekte erklärt werden /56/.

Im Gegensatz zum Fe ist es beim Hf experimentell sehr schwierig, dünne Oxidschichten gleicher Dicke aber unterschiedlicher Rauhigkeit zu präpariern, um den Einfluß der Rauhigkeit möglichst quantitativ zu untersuchen. Für Fe in 1 M NaOH kann durch Reduktion einer elektropolierten Oberfläche eine glatte, oxidfreie Oberfläche hergestellt werden, eine rauhe Metalloberfläche entsteht durch Sputtern der Proben. Auf den beiden Oberflächen können dann unter absolut gleichen potentiostatischen Oxidationsbedingungen (E = -0.16 V, t_p = 100 s) Oxidschichten gleicher Zusammensetzung und Dicke, aber unterschiedlicher Rauhigkeit gebildet werden, so daß die Rauhigkeit als einziger Parameter die Meßergebnisse beeinflussen kann. Abb.6.12 zeigt, daß die Winkelabhängigkeit bei der gesputterten, rauheren Oberfläche wesentlich flacher verläuft, als bei der polierten Oberfläche. Die gleiche Abhängigkeit wurde auch bei Hf gefunden /56/. Die in Abb.6.12 eingezeichneten Balken geben den Streubereich von Messungen an 5 unabhängig voneinander identisch präparierten Proben wieder. Anhand der Oberflächenmodelle von Fadley /57/ würde man einen Schnittpunkt der Kurven im Bereich von 45° erwarten, der experimentell gefundene Schnittpunkt im Bereich des senkrechten Austritts der Photoelektronen läßt sich nicht durch Oberflächenmodelle nach /57/ erklären. Eine Anpassung von Gl.6.1 an die Kurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt für die polierten Schichten die Werte R = 1.03, $d/\lambda(Fe(ox))$ = 0.62, für die gesputterten Oberflächen R = 6.20, $d/\lambda(Fe(ox))$ = 0.12. Unter Verwendung der Werte aus Tab.6.1 erhält man den Wert R = 0.84 und $d/\lambda(Fe(ox))$ = 0.60 (Θ = 0°). Die experimentell aus winkelabhängigen Messungen an elektropolierten Oberflächen ermittelten Werte für R und $d/\lambda(Fe(ox))$ stimmen also relativ gut mit den theoretischen Werten überein. Es muß hier jedoch angemerkt werden, daß elektropolierte und dann reduzierte Fe- Proben während der anschließenden Passivierung bei -0.16 V wahrscheinlich aufrauhen (vergl. Kap.6.2.9.), so daß die Präparation glatter Oberflächen und damit eindeutige Aussagen über den Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf winkelabhängige XPS- Messungen auch beim Fe schwierig ist.

Zur Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit ermittelten Daten für Schichtdicke und Zusammensetzung mit der Literatur wurden für alle XPS- Auswertungen die Werte aus Tab.6.1 verwendet.

6.2.5.4. Potentialabhängigkeit der Passivschicht für t = 300 s

Abb.6.13 zeigt die Potentialabhängigkeit der Schichtdicke und Zusammensetzung für eine Oxidationszeit t_p = 300 s, ausgewertet nach Tab.6.1. Die Dicke der Fe(III)- Schicht sowie die Gesamtschichtdicke steigen linear mit dem Potential an. Die Fe(II)- Schicht steigt bis E = -0.2 V an und fällt dann für E > 0.2 V auf einen einen verschwindend kleinen Wert ab. Wegen der starken Abschwächung des Fe(II)- Signals durch die äußere Fe(III)- Schicht kann aus XPS- Messungen nicht sicher geschlossen werden, ob für E > 0.2 V sich noch Fe(II) an der Phasengrenze zum Metall befindet. Die XPS- Auswertung unter Annahme einer homogenen Verteilung von Fe(II) und Fe(III) in der Schicht ist im oberen Teil von Abb.6.13 gezeigt. Am Fladepotential des Fe, wie es sich von 0.58 V in saurer Lösung mit 0.059 V/pH nach der Beziehung von Franck /36/ extrapolieren läßt, wird eine mittlere Zusammensetzung von Fe_3O_4 erhalten. Das entspricht der Interpretation von Göhr und Lange /38/ und Vetter /5/, die für das Fladepotential eine Umoxidation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 annehmen. Der Wechsel von löslichem Fe(II) zu Fe(III) (Abb.6.2) erfolgt in einem Potentialbereich, in dem auch mit der XPS-Auswertung die Bildung einer Fe(III)- Schicht gefunden wird. Die XPS- Ergebnisse stehen also in direktem Zusammenhang mit elektrochemischen Messungen. Der lineare Anstieg der Fe(III)-Schichtdicke mit dem Potential weist auf ein feldstärkeabhängiges Wachstum der Schicht hin. Im Potentialbereich von -0.7 V bis -0.3 V wird gleichzeitig eine Fe(II)- und eine Fe(III)-Schicht gebildet, die Fe(II)- Schicht wird bei E > -0.3 V zu Fe(III) aufoxidiert. Hierdurch kann qualitativ Peak IV in Abb.6.1 erklärt werden. Eine genauere Untersuchung der potentiodynamischen Oxidationskurve mit XPS ist in Kap.6.2.5.6. beschrieben. Die Auswertung des O1s- Peaks (t_p = 300 s) unter

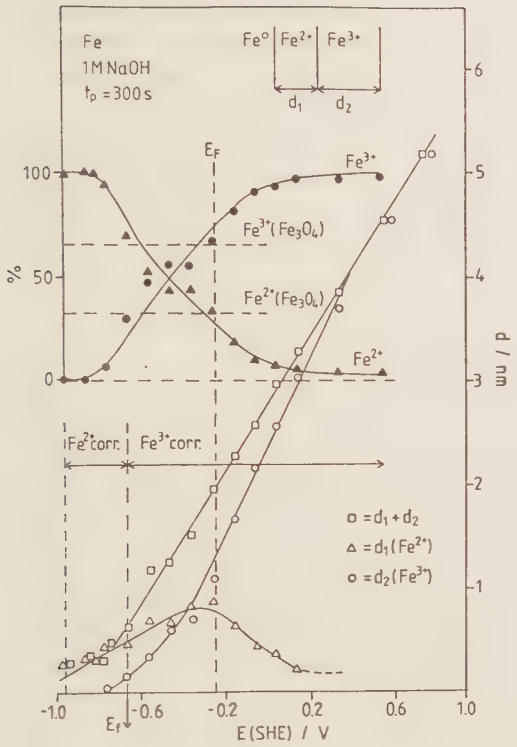


Abb.6.13 Oxidschichtdicke d1 (Fe(II)) und d2 (Fe(III)) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential nach einer Passivierungszeit t_p = 300 s im 1 M NaOH, E_f = Potential der Fe(III)- Oxidbildung, E_F = extrapoliertes Fladepotential von Fe in saurer Lösung (59 mV/pH), die Potentialbereiche der Fe(II) und Fe(III) Korrosion sind angegeben, der Fe(II) und Fe(III) Gehalt im oberen Teil der Abbildung wurde unter der Annahme einer homogenen Verteilung berechnet.

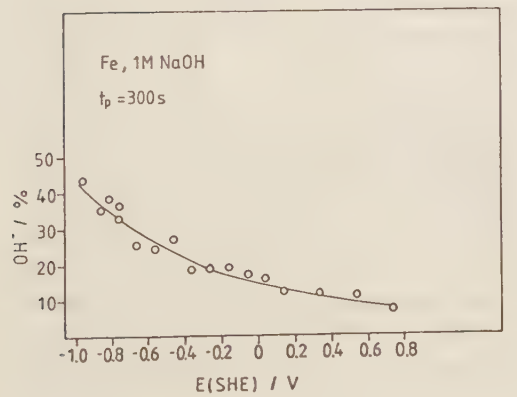


Abb.6.14 Hydroxidgehalt der Passivschicht in Abhängigkeit vom Passivierungspotential, t_p = 300 s, erhalten aus dem O1s- Peak unter der Annahme einer homogenen Verteilung.

Annahme eines 1- Schichten Modells mit homogener Verteilung aller Schichtbestandteile zeigt Abb.6.14. Mit steigendem Potential erfolgt ein Übergang von einer Hydroxid- zu einer Oxidstruktur. Offensichtlich enthält die Fe(II)- Schicht mehr Wasser als die Fe(III)- Schicht. Wahrscheinlicher als eine homogene Verteilung ist eine Anreicherung von OH^- in den äußeren Bereichen der Oxidschicht. Aus den vorliegenden Daten ist eine solche Schichtung allerdings quantitativ nicht ableitbar.

6.2.5.5. Zeitabhängigkeit der Passivschichtbildung

Das zeitabhängige Wachstum der Fe- Passivschicht, ausgehend von einer oxidfreien Elektrode, ist in Abb.6.15 dargestellt. Der Fe(II)- Anteil der Schicht steigt bei kurzen Zeiten an und fällt in Abhängigkeit vom Potential nach längeren Zeiten wieder ab. Es wird also ein entsprechendes Verhalten in der Zeitdomäne wie bei der Potentialabhängigkeit beobachtet. Mit tieferen Passivierungspotentialen verschiebt sich die Abnahme des Fe(II)- Gehalts zu längeren Zeiten. In Abb.6.15 ist weiterhin die Schichtdickenzunahme einer bei E_S = 0.14 V (t_p = 300 s) vorpassivierten Probe nach einem Potentialsprung auf 0.74 V eingezeichnet. Bei E_S = 0.14 V ist der Fe(II)- Anteil der Schicht verschwindend klein und beim Sprung auf E_p = 0.74 V wächst nur die Fe(III)- Schicht ohne zusätzliche Fe(II)- Bildung. Diese einfachen Verhältnisse erleichtern den Vergleich mit den elektrochemischen Daten. Entsprechend der Hochfeldtheorie (Kap.5.) ist die Schichtdickenzunahme bei 0.74 V unabhängig vom Ausgangszustand. Eine vorher oxidfrei gesputterte Probe ergibt ab 100 ms die gleichen Schichtdicken wie eine bei 0.14 V vorpassivierte Probe mit einer Anfangsschichtdicke von 3.2 nm. Die Auswertung der O1s- Peaks zeigt eine Abnahme des OH^-- Anteils mit der Zeit (Abb.6.16). Die in Abb.6.15 eingezeichneten verschiedenen Ausgleichsgeraden und Steigungen werden im Zusammenhang mit der Auswertung der elektrochemischen Daten näher erläutert. Wichtig für die Interpretation der elektrochemischen Ladungen ist die Frage, in wieweit im Zeitbereich der Fe(II)-

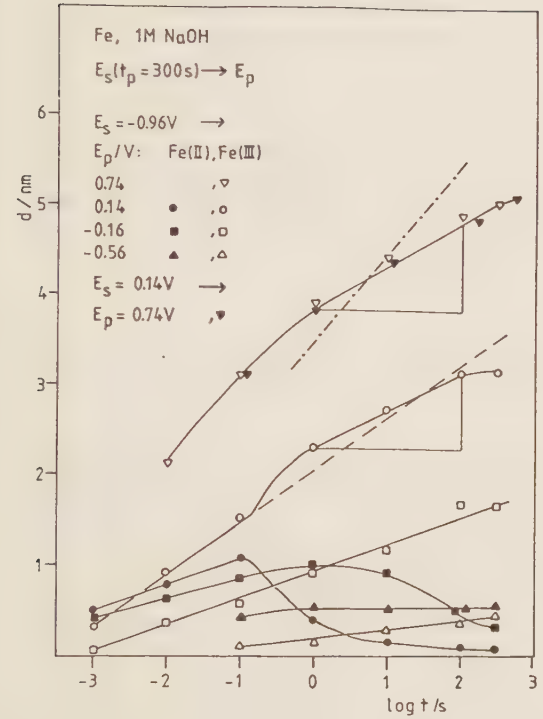


Abb.6.15 Zeitabhängigkeit der Fe(II) und Fe(III) Schichtdicken (2 - Schichtenmodell) für die potentiostatische Oxidation bei den angegebenen Potentialen, startend mit oxidfreien Oberflächen (E_S = -0.96 V), für das Passivierungspotential E_p = 0.74 V zusätzlich startend mit einer bei E_S = 0.14 V (t_p = 300 s) ' vorpassivierten Elektrode, die eingezeichneten Ausgleichsgeraden und Steigungen werden im Text beschrieben.

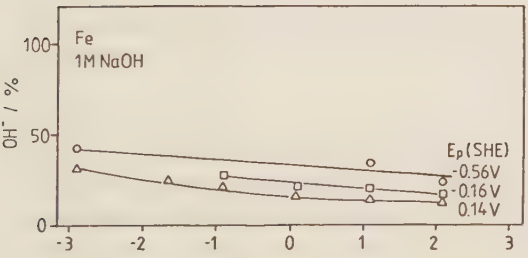


Abb.6.16 Zeitabhängigkeit des Hydroxidgehalts während der Passivschichtbildung bei den angegebenen Potentialen, (E_S = -0.96 V).

Abnahme die Fe(III)- Schicht unter Aufoxidation der inneren Fe(II)- Schicht wächst (hier wird 1 Elektron pro Fe(III) - Ion umgesetzt). Als weitere Möglichkeit muß die direkte Bildung der Fe_2O_3 - Schicht aus dem Metall (3 Elektronen pro Fe(III))- Ion und eine parallel dazu verlaufende Aufoxidation der Fe(II)- Schicht (zusätzlich 1 Elektron pro gebildetes Fe(III)- Ion) diskutiert werden. Dieselbe Frage stellt sich auch bei der Interpretation der potentiodynamischen Oxidationskurven und kann da auch prinzipiell beantwortet werden.

6.2.5.6. Untersuchung der potentiodynamischen Stromspannungskurve mit XPS

Zur Untersuchung der Stromspannungskurve mit XPS wurden oxidfreie Elektroden innerhalb der Transferzelle potentiodynamisch oxidiert, wobei nach Erreichen des Zielpotentials die Gegenelektrode mittels eines Komparators abgeschaltet wurde. Die Proben wurden dann in der üblichen Weise abgespült und ins UHV überführt (Kap.2.). Die Potentialvorschubgeschwindigkeit v wurde mit 0.5 V/s relativ hoch gewählt, um die Dicke der äußeren Fe(III)- Schicht klein zu halten. Die sprunghafte Zunahme der Fe(III)- Schicht nach der Umoxidation der inneren Fe(II)- Schicht im Potentialbereich von -0.2 V bis 0.2 V wird so deutlich hervorgehoben (Abb.6.17). Der Hydroxidanteil von potentiodynamisch gebildeten Passivschichten ist kleiner als 30 % und läßt sich mit dem Hydroxidgehalt potentiostatisch gebildeter Schichten vergleichen.

Abb.6.17 zeigt, daß das Wachstum der äußeren Fe_2O_3 - Schicht durch die Bildung der inneren Fe(II)- Schicht und deren Aufoxidation zu Fe(III) nicht beeinflußt wird, da die Steigung der Fe(III)- XPS- Schichtdicke für Potentiale < -0.2 V (gestrichelte Linie) und für Potentiale > 0.2 V gleich ist. Das wird auch angezeigt durch den konstanten Fe_2O_3 - Schichtbildungstrom für $E > 0.1$ V der sich im Bereich von Peak IV auf Potentiale < 0.1 V extrapolieren läßt (in Abb.6.17 in

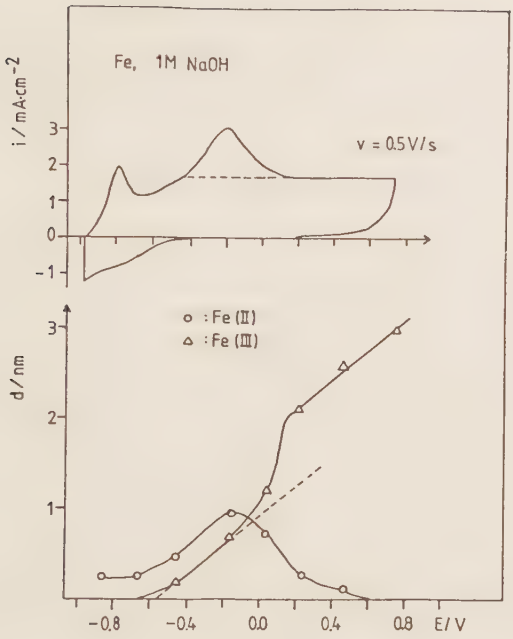


Abb.6.17 Abhängigkeit der Fe(II) und Fe(III) XPS- Schichtdicke bei potentiodynamischer Oxidation einer oxidfreien Fe- Elektrode, Potentialvorschubgeschwindigkeit v = 0.5 V/s, die entsprechende Stromspannungskurve ist im oberen Teil der Abb. dargestellt.

potentiodynamischer Kurve gestrichelt eingezeichnet). Der Anstieg der XPS- Schichtdicke mit dem Potentialvorschub läßt sich mit den entsprechenden Ladungsmengen korrelieren. Es ergibt sich der gleiche Korrelationsfaktor, der aus Transienten an vorpassivierten Proben erhalten wird (Abb.6.32).

Die für das Wachsen der äußeren Fe_2O_3 - Schicht geschwindigkeitsbestimmende Feldstärke wird offensichtlich durch die im Bereich -0.2 V bis 0.2 V aus der Aufoxidation der Fe(II)-

Schicht entstehenden inneren Fe(III)- Schicht nicht beeinflußt. Es muß deshalb eine höhere Leitfähigkeit der inneren Fe(III)- Schicht (evt. bedingt durch eine erhöhte Fehlstellenkonzentration oder eine andere Struktur) angenommen werden. Diese grundlegenden Ergebnisse müssen in den folgenden Kapiteln auch bei der Interpretation potentiostatischer Experimente berücksichtigt werden.

Die XPS- Daten in Abb.6.17 zeigen, daß Peak IV durch Überlagerung eines konstanten Fe_2O_3 - Bildungsstroms und der gleichzeitigen Bildung einer Fe(II)- Schicht für E < -0.2 V bzw. Aufoxidation dieser Fe(II)- Schicht bei E > -0.2 V entsteht. Die dem Peak IV zugeordnete Ladungsmenge ist weitgehend unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v (Abb.6.3). Das läßt sich dadurch erklären, daß sowohl in der Potential- wie in der Zeitdomäne die Fe(II)- Schicht immer eine maximale Dicke von ca. 1 nm erreicht und dann umoxidiert wird. Bei potentiodynamischen Experimenten wird diese maximale Dicke in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit mehr oder weniger schnell erreicht, anschließend wird die 1 nm dicke Fe(II)- Schicht aufoxidiert, die entsprechende Ladung ist also von v unabhängig.

6.2.6. Potentiostatische elektrochemische Oxidationsuntersuchungen und Vergleich mit den XPS- Messungen, Einleitung

Potentiostatische Oxidationstransienten wurden mit der RRDE gemessen. Vor jedem Versuch wurden die Elektroden entsprechend Kap.6.2.2. vorbehandelt. Die RRDE wurde mit $w = 600\ min^{-1}$ gedreht, eine Änderung der Rotationsgeschwindigkeit hatte für $E > -0.6$ V im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Messergebnisse. Einige repräsentative Stromtransienten sind in Abb.6.18 gezeigt. Die größte gemessene instationäre Fe(III)-Korrosionstromdichte war $< 10\ \mu A/cm^2$, nach 5 s konnten keine Korrosionsprodukte mehr nachgewiesen werden. Der Korrosionsanteil an der Gesamtladung bei Zeiten $t < 100$ s kann vernachlässigt werden, er beträgt maximal 5 %. Das Ziel der Untersuchungen war es, die mit XPS bestimmte zeitliche Änderung der Dicke und Zusammensetzung der Oxidschicht während der Passivierung mit den entsprechenden elektrochemischen Strom- bzw. Ladungsänderungen sowie der reziproken Kapazität zu korrelieren. Im Gegensatz zu dem unter Hochfeldbedingungen nach Gl.5.10 erwarteten Verhalten, ist bei Fe in 1 M NaOH der Strom (und damit die Ladung) von potentiostatischen Transienten auch bei langen Zeiten noch abhängig von den Vorpassivierungsbedingungen. Das zeigt Abb.6.19 für drei Transienten zum gleichen Endpotential $E_p = 0.74$ V, ausgehend von einer oxidfreien Oberfläche ($E_s = -0.96$ V) und zwei vorpassivierten Proben. Die mit XPS bestimmte Oxidschichtdicke für das gleiche Experiment ist jedoch, wie nach dem Hochfeldmechanismus erwartet wird, für Zeiten > 0.1 s unabhängig von der Vorpassivierung. Für unterschiedliche Vorpassivierungsbedingungen ergeben sich also unterschiedliche Korrelationen zwischen Ladung und XPS- Schichtdicke. Dieser Befund läßt sich nicht im Rahmen der klassischen Oxidbildungstheorien deuten (Kap.5.). In den folgenden Abschnitten wird deshalb versucht, ein Modell für den Oxidbildungsprozeß zu finden, das diese experimentellen Befunde erklären kann.

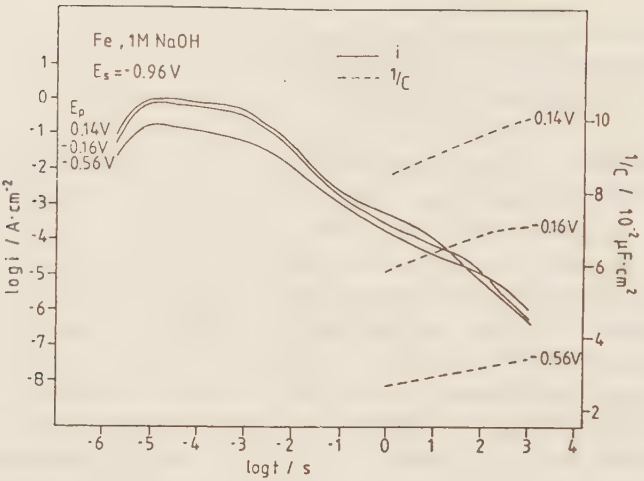


Abb.6.18 Doppelt logarithmische Darstellung der Gesamtstromdichte i gegen die Zeit (durchgezogene Kurven), sowie reziproke Kapazität gegen log(t) (gestrichelte Linie), für Pulse von E_s = -0.96 V nach E_p .

Zum besseren Verständnis ist es vorteilhaft, zuerst die Korrelation der XPS- Schichtdicke mit der Ladung für den Fall zu diskutieren, daß von nicht vorpassivierten, oxidfreien Proben ausgegangen wurde. Anschließend werden Transienten an vorpassivierten Proben diskutiert.

6.2.7. Untersuchung von potentiostatischen Transienten, ausgehend von einer oxidfreien Oberfläche

6.2.7.1. Zusammenhang zwischen Ladung und XPS- Schichtdicke

Für die Berechnung der Strom- und Ladungsdichten sowie der Kapazitäten bei Potentialsprüngen, ausgehend von oxidfreien

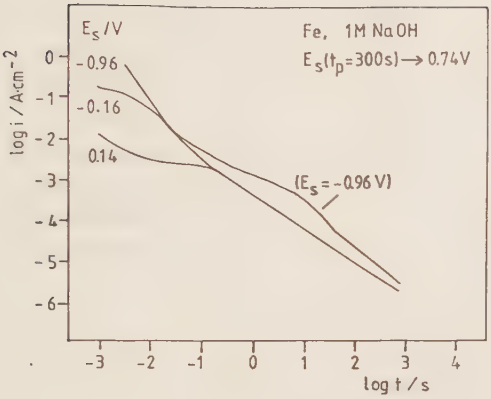
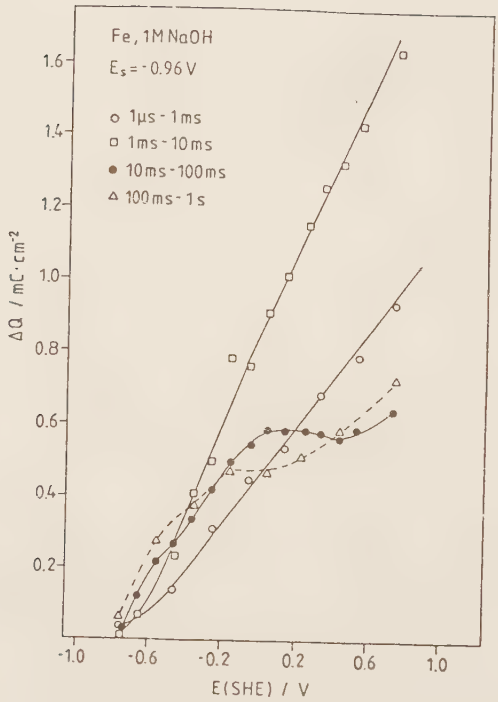


Abb.6.19 Doppelt logarithmische Darstellung der Gésamtstromdichte i gegen die Zeit für Pulse nach E_p = 0.74 V, startend von verschiedenen Vorpassivierungspotentialen E_S, Vorpassivierungszeit t_p = 300 s.

Oberflächen, wurde ein Rauhigkeitsfaktor r = 2 angenommen.

Abb.6.18 zeigt einige repräsentative Transienten, ausgehend von oxidfreien Oberflächen. Die Kapazitätsdaten werden in Kap.6.2.7.2. diskutiert. Zum Vergleich mit den XPS- Daten müssen die Stromtransienten integriert werden. Die Abbn.6.20a und 6.20b zeigen die Änderung der anodischen Ladung mit der Zeit für bestimmte Zeitintervalle in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential. Im Bereich 1 µs bis 1 ms und 1 ms bis 10 ms steigt die Ladung linear mit dem Potential an. Nach den XPS- Untersuchungen (Abb.6.15) wird hier gleichzeitig Fe(II) und Fe(III) gebildet. Innerhalb von 10 ms bis 100 ms steigt die Ladung linear an und erreicht für Potentiale von 0 V bis 0.6 V einen Plateau- Wert. In dem Potential- und Zeitbereich des Plateaus muß nach den XPS-Untersuchungen in Abb.6.15 ein Wachsen der Fe(III)- Schicht durch die Aufoxidation der inneren Fe(II)- Schicht diskutiert werden. Mit fallendem Potential verschiebt sich der Wechsel des



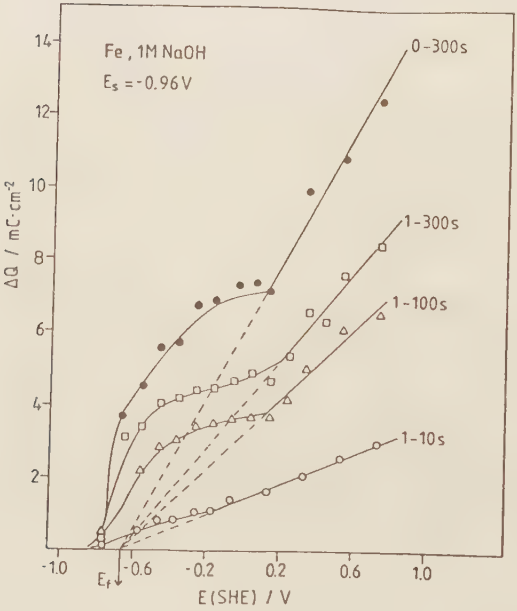


Abb.6.20a,b Anstieg der anodischen Gesamtladung ΔQ für verschiedene Zeitintervalle während potentiostatischer Oxidation bei E, startend bei E_S = - 0.96 V.

Schichtbildungsmechanismus zu längeren Zeiten (Abb.6.15), entsprechend ist in Abb.6.20a das Plateau für längere Zeiten zu negativeren Potentialen verschoben. Für Zeiten > 1 s wird ein linearer Anstieg von Q mit E für Potentiale > 0.1 V beobachtet. Es ergeben sich für verschiedene Zeitintervalle Geraden, die extrapoliert auf $\Delta Q = 0$ bei $E_f = -0.66$ V einen gemeinsamen Schnittpunkt haben (Abb.6.20b). Dieses Potential entspricht dem mit XPS gefundenen Fe(III)- Oxidbildungspotential. Weiterhin findet bei $E_f = -0.66$ V der Wechsel der Fe(II)- zur Fe(III)- Korrosion statt. Die positive Abweichung ΔQ von den extrapolierten Geraden für E < 0.1 V ist in Abb.6.21 dargestellt und steht nach Abb.6.13 in direktem Zusammenhang mit dem Fe(II)- Anteil der Schicht. ΔQ steigt linear mit $t^{1/2}$ im Potentialbereich hoher Fe(II)- Konzentration in der Schicht an, für höhere Fe(III)- Konzentrationen wird ΔQ proportional zu log(t). ΔQ muß im Vergleich mit den XPS- Messungen als nicht meßbare Fe(II) und Fe(III)- Korrosion erklärt werden. Die entsprechenden Korrosionsstromdichten liegen im Bereich von einigen $\mu A/cm^2$ und sind für E < -0.66 V teilweise transportkontrolliert. Sie ergeben so bei der pulsförmigen hydrodynamischen Modulation Strom- Zeitprofile entsprechend Abb.3.6a und können nicht vom Offset abgetrennt werden.

Die Korrelation zwischen der anodischen Ladung Q für Potential- und Zeitbereiche, in denen nur Fe(III)- Oxid direkt aus dem Metall gebildet wird (vergl. die Abbn.6.13 und 6.15), mit der mit XPS bestimmten Schichtdicke d, zeigt Abb.6.22. Die Daten wurden aus dem Vergleich der Steigungen der Fe(III)- XPS- Schichtdicke in Abhängigkeit vom Potential oder der Zeit mit den entsprechenden Ladungsmengenzunahmen erhalten. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang aus dem der Korrelationsfaktor K(Fe(III)) = 0.32 nm cm^2/mC (r = 2) für Fe(III)- Oxid erhalten wird. Unter Berücksichtigung der Dichte und Stöchiometrie ergibt sich für Fe(II)- Oxid ein Faktor von K(Fe(II)) = 0.48 nm cm^2/mC (r = 2). Aus dem Faradayschem Gesetz erhält man theoretisch für Fe_2O_3 mit r = 1 die Beziehung 1 mC/cm^2 = 0.53 nm /62/. Um aus dem Vergleich der XPS- Messungen mit den elektrochemischen

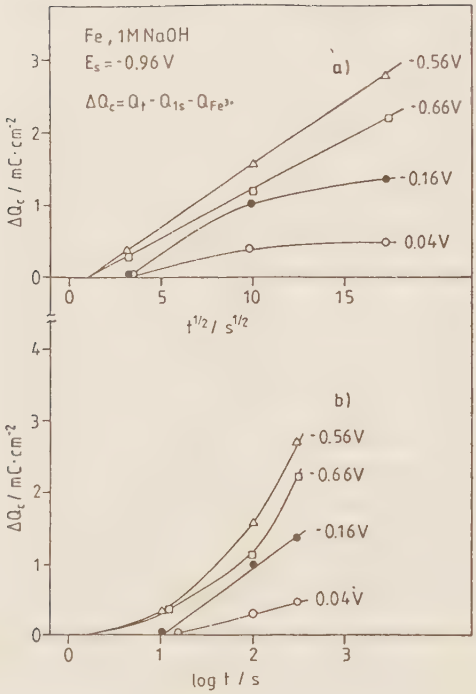


Abb.6.21 Zeitabhängigkeit der Differenz ΔQ zwischen der extrapolierten Fe(III)- Schichtbildungsladung (Abb.6.20b, gestrichelte Linien) und der Gesamtladung (Abb.6.20b) für t > 1 s.

Ladungsdichten eine sinnvolle Korrelation zu erhalten, muß eine erhöhte Rauhigkeit der untersuchten Oberflächen angenommen werden (mit r = 1 erhält man aus Abb.6.22 die Korrelation 1 mC/cm^2 = 0.16 nm). Ausgehend von oxidfreien Oberflächen wurde deshalb ein Rauhigkeitsfaktor r = 2 verwendet. Der Rauhigkeitsfaktor beeinflußt nur die Werte der elektrochemischen Größen, nicht die XPS- Daten. Eine weitere Annäherung an den theoretischen Korrelationsfaktor von 0.53 nm mC^{-1} cm^2 kann durch eine weitere Erhöhung des Rauhigkeitsfaktors erreicht werden.

In Abb.6.23 wird der direkte Vergleich zwischen der anodischen Ladung und der mit XPS- bestimmten Schichtdicke unter Verwendung

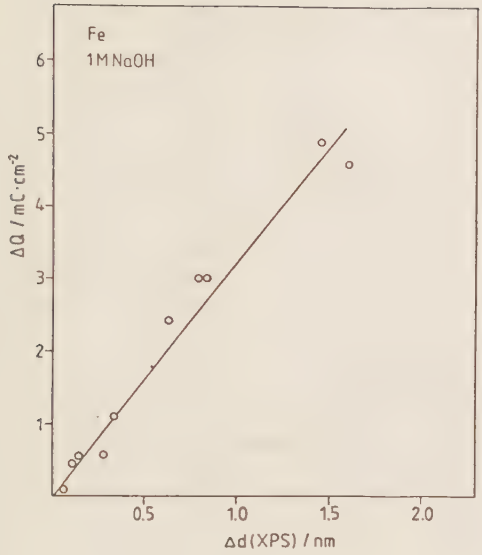


Abb.6.22 Korrelation zwischen dem Anstieg der Fe(III)-Schichtbildungsladung und der Steigung der entsprechenden XPS-Fe(III)- Schichtdicke, potentiostatische Bedingungen, verschiedene Zeit- und Potentialintervalle, startend mit einer oxidfreien Fe-Oberfläche.

der Kalibrierung aus Abb.6.22 für die Fe(III)- Oxidschichtbildung gezeigt. Die Punkte sind repräsentative elektrochemische Meßwerte, die Abweichungen zeigen den experimentellen Streubereich an. Für $E > 0.14$ V können die elektrochemischen Ladungen nicht mehr ausreichend genau mit den oben angegebenen Korrelationsfaktoren mit den XPS- Daten in Abb.6.15 verglichen werden. Der Unterschied zwischen den bei $E_p = 0.74$ V gemessenen XPS- Daten und den aus den elektrochemischen Ladungsmengen der Abb.6.20a,b mit der Korrelation nach Abb.6.22 berechneten XPS-Schichtdicken ist in Abb.6.15 durch die strichpunktierte Linie angezeigt. Auf die Grenzen der Gültigkeit der Korrelation aus Abb.6.22 wird in Kap.6.2.8.2. noch näher eingegangen.

Die Korrelation aus Abb.6.22 wurde erhalten durch den Vergleich der Steigung der Fe(III)- Schichtdicke (XPS) und der Steigung der anodischen Ladung für Potential- und Zeitbereiche, in denen nur die Fe(III)- Schicht wächst. Die mit K(Fe(II)) = 0.48 nm cm^2 /mC

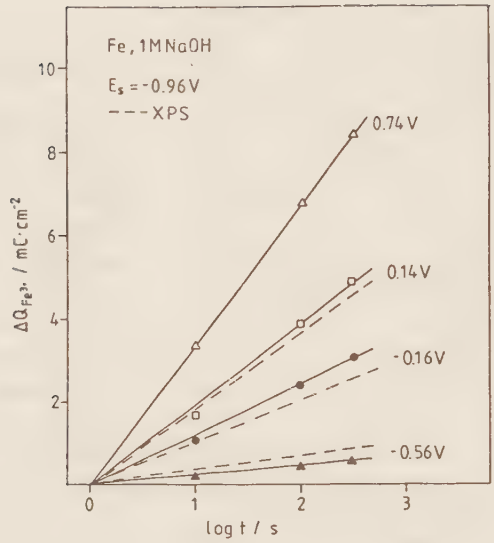


Abb.6.23 Anstieg der elektrochemischen anodischen Gesamtladung ΔQ (gleich der Fe(III)- Schichtbildungsladung) mit log(t) für t > 1 s, im Vergleich zu der aus XPS- Messungen mit der Korrelation aus Abb.6.22 erhaltenen Schichtbildungsladung (gestrichelte Linien), für Transienten bei verschiedenen Schichtbildungspotentialen E_p, startend bei E_s = -0.96 V; die elektrochemischen Ladungen für E_p = -0.56 und -0.16 wurden aus Abb.6.20b durch Extrapolation (gestrichelte Linien) erhalten, die Punkte geben repräsentative Werte wieder.

für Fe(II) und K(Fe(III)) = 0.32 nm cm^2/mC für Fe(III) aus den XPS- Daten in Abb.6.15 berechneten absoluten Ladungsmengen sind größer als die gemessenen Ladungen. Abb.6.24 zeigt das für einen Transienten von -0.96 V nach 0.14 V. Der Anstieg der Fe(III)-Schichtdicke mit log(t) wurde durch eine Gerade (in Abb.6.15 gestrichelt eingezeichnet) angenähert. Im Zeitbereich 1 s bis

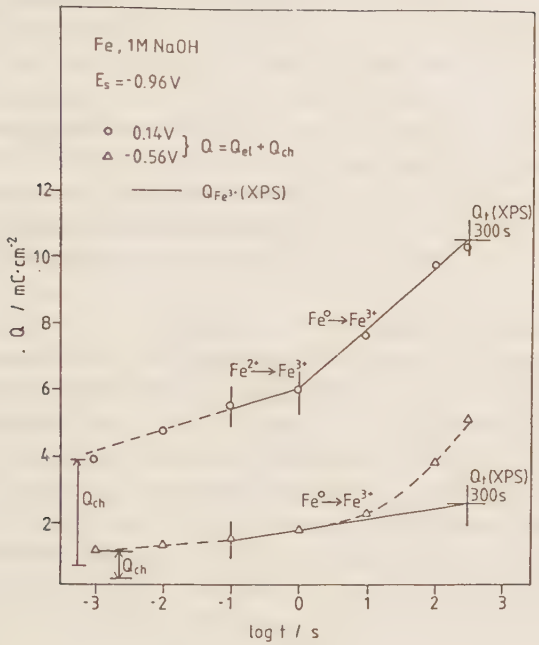


Abb.6.24 Anstieg der aus XPS- Messungen erhaltenen Schichtbildungsladung (mit der Korrelation aus Abb.6.22) mit log(t) (durchgezogene Kurve), im Vergleich zur elektrochemischen Gesamtladung (Punkte) nach Addition eines Offsets Q_{ch}, für Transienten zu -0.56 V und 0.14 V, startend mit einer oxidfreien Oberfläche (E_S = -0.96 V).

1000 s (Bildung von Fe(III) aus dem Metall) stimmen die Steigungen von elektrochemisch gemessener Ladung und aus XPS-Daten erhaltener Ladung überein, eine Übereinstimmung der absoluten Werte wird durch Addition eines Offsets Q_{ch} erhalten. Für Zeiten von 0.1 s bis 1 s wird Fe(II) zu Fe(III) aufoxidiert. Bei alleiniger Bildung des Fe(III) aus dem Fe(II) der bereits existierenden, inneren Schicht sollte der Anstieg der

elektrochemischen Ladung 1/3 der Steigung im Zeitbereich 1 s bis 1000 s betragen. Das wird experimentell auch gefunden. Für den Zeitbereich 1 ms bis 100 ms wird mit XPS die gleichzeitige Bildung von Fe(II) und Fe(III) gefunden, es wird also in diesem Zeitbereich ein steilerer Anstieg der elektrochemischen Ladung als bei längeren Zeiten erwartet. Gefunden wird jedoch die gleiche Steigung wie für den Zeitbereich 0.1 s bis 1 s, was zu einem Defizit Q_{ch} der elektrochemischen Ladung führt. Diese Ergebnis kann durch das folgende hypothetische Modell gedeutet werden:

Während der ersten ms eines Transienten wird gleichzeitig Fe(II) und Fe(III) gebildet. Der größte Teil des Potentials fällt in der äußeren Fe(III)- Schicht ab, die auch für den Transport der verschiedenen Spezies die geschwindigkeitsbestimmende Barriere bildet. Die innere Fe(II)- Hydroxid- Oxidschicht nimmt nur einen kleinen Teil des Potentialabfalls auf und besitzt keinen Barriere Charakter. Im Verlauf des Transienten wird die innere Fe(II)- Schicht entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen aufoxidiert:

$$2\ Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O + 2\ H^+ + 2\ e \qquad (6.5)$$

$$2\ FeO + H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\ H^+ + 2\ e \qquad (6.6)$$

Bei der Aufoxidation werden H^+ - Ionen im Inneren der Passivschicht freigesetzt. Ihr Transport zum Elektrolyten oder die Neutralisation durch in die Passivschicht hereinkommendes OH^- wird durch die äußere barriereartige Fe(III)- Schicht von einigen Monolagen Dicke behindert. Es erfolgt deshalb eine lokale pH- Erniedrigung im Inneren der Schicht, in direkter Nachbarschaft zum Metall und in Schichtbereichen mit niedrigem Potential, wodurch das Fe unter Wasserstoffentwicklung direkt aufoxidiert werden kann.

$$Fe + 2\ H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \qquad (6.7)$$

Der enstandene Wasserstoff wird im Metall oder im Oxid eingebaut. Nach Untersuchungen über die Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen /63,64/ kann der gebildete Wasserstoff in das Fe eindiffundieren, ein Teil kann aber auch in die Oxidschicht eingebaut werden. Die Diffusion von Wasserstoff durch eine Passivschicht sollte stark behindert sein /64/, so daß der im Inneren der Fe- Passivschicht gebildete Wasserstoff nicht durch eine geschlossene, äußere Fe_2O_3 - Schicht mit Barrierecharakter diffundieren kann.

Die direkte Bildung von Fe(II) aus dem Metall unter Wasserstoffentwicklung wird mit abnehmendem Wassergehalt der Schicht beendet. Die Eindiffusion von Wasser wird ebenfalls durch die äußere Fe(III)- Schicht behindert. Der zur Anpassung der XPS-Daten an die elektrochemischen Daten notwendige Offset Q_{ch} entspricht also dem chemisch durch Wasserzersetzung unter Wasserstoffentwicklung gebildeten inneren Fe(II)- Anteil. Bei der Umoxidation der inneren Fe(II)- Schicht kann der Wasserstoff zu H^+ aufoxidiert werden und so einen Ladungsbeitrag liefern.

Mit Hilfe des vorgestellten Oxidationsmodells ist eine Korrelation der elektrochemischen Ladung, (ausgehend von oxidfreien Oberflächen), mit den XPS- Daten für Potentiale < 0.14 V möglich. Bei Potentialen < -0.1 V müssen für Zeiten > 100 s zusätzlich Korrosionsanteile berücksichtigt werden (Abb.6.24, E_p = -0.56 V). Für Potentiale > 0.14 V und für Transienten ausgehend von vorpassivierten Oberflächen muß das Modell noch weiter modifiziert werden (Kap.6.2.9.). Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, daß das hier vorgestellte Oxidationsmodell hypothetisch ist und sich experimentell im Rahmen der angewendeten Meßmethodik nicht eindeutig bestätigen läßt. Es geht jedoch von sinnvollen Annahmen aus und hilft, die XPS- und elektrochemischen Daten zu verstehen, die mit den klassischen Modellen (Kap.5.) nicht erklärbar sind.

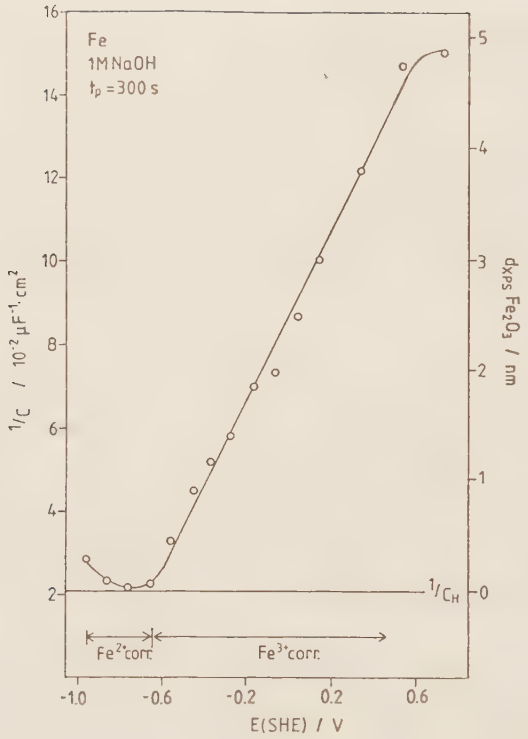


Abb.6.25 Reziproke Kapazität in Abhängigkeit vom Passivierungspotential E für t_p = 300 s), die Potentialbereiche der Fe(II) und Fe(III) Korrosion sind angegeben.

6.2.7.2. Kapazitätsmessungen

Für quasi-stationäre Bedingungen und in Potentialbereichen, wo die Passivschicht Fe(III) enthält, steigt die reziproke Kapazität linear mit dem Potential (Abb.6.25), was durch ein einfaches Kondensatormodell erklärt werden kann /65-67/. Abb.6.26 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Kapazität und der XPS- Gesamt- sowie Fe(III)- Schichtdicke. Die Extrapolation der Geraden auf eine XPS- Gesamtschichtdicke von d = 0 ergibt eine negative Helmholtzkapazität. Eine entsprechende Auftragung von 1/C gegen d_2, unter der Annahme, daß die innere Fe(II)-

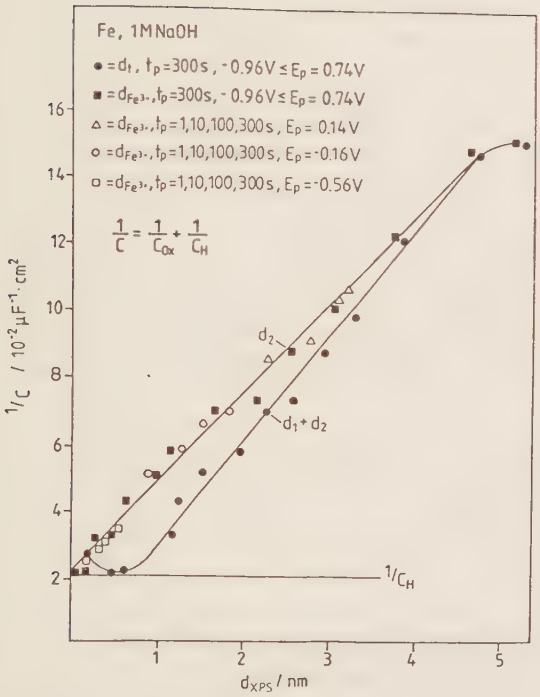


Abb.6.26 Reziproke Kapazität in Abhängigkeit von der XPS-Gesamtschichtdicke und der XPS-Fe(III)- Schichtdicke, $1/C_H$ = extrapolierte reziproke Helmholtzkapazität.

Schicht wegen hoher Leitfähigkeit keinen Beitrag zur Kapazität liefert, ergibt bei Extrapolation auf eine Fe(III)- Schichtdicke von d_2 (XPS) = 0, eine Helmholtzkapazität von 50 $\mu F/cm^2$ (r = 2). Der Wert liegt in dem für Oxidschichten diskutierten Bereich /68/. Aus der Steigung von 1/C gegen d_2(XPS) wird eine Dielektrizitätskonstante DK = 40 (r = 2) erhalten. Für eine weitere Diskussion sei auf /69/ verwiesen.

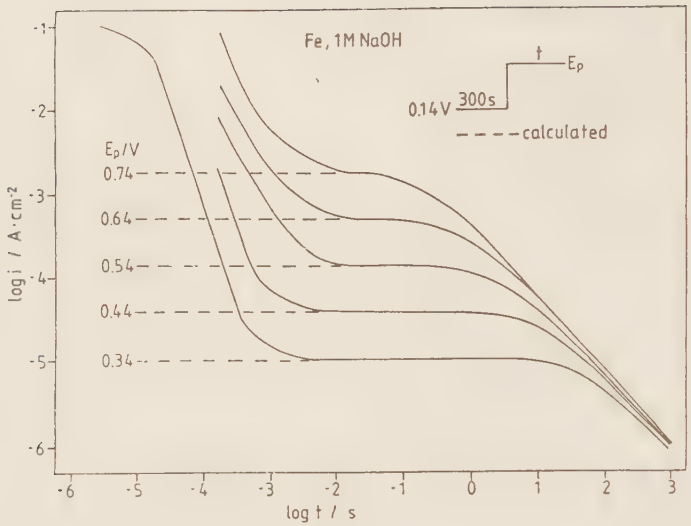


Abb.6.27 Potentiostatische Transienten zu den angegebenen Potentialen E_p, ausgehend von vorpassivierten Proben (E_s = 0.14 V, t_p = 300 s), die gestrichelten Linien (kurze Zeiten) sind berechnet (Kap.5.), die berechneten und gemessenen (durchgezogene Linien) Stromdichten sind bei langen Zeiten identisch.

6.2.8. Potentiostatische Transienten, ausgehend von vorpassivierten Oberflächen

Alle Strom- und Ladungsdichten, zum Vergleich auch die bei nicht vorpassivierten Proben, sind in den folgenden Kapiteln mit einem Rauhigkeitsfaktor r = 1 berechnet. Der Rauhigkeitsfaktor wird in Kap.6.2.9. diskutiert.

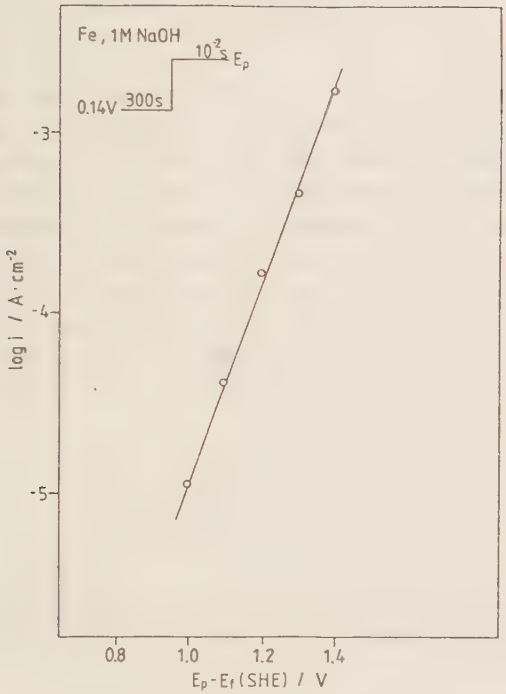


Abb.6.28 Fe(III)-Schichtbildungsstrom bei konstanter Schichtdicke (Plateauwerte der Abb.6.27, t = 10 ms) in Abhängigkeit vom Potentialsprung über der Oxidschicht, E_f = Potential der ersten Fe(III)-Oxidbildung.

6.2.8.1. Bestimmung der kinetischen Parameter für Fe in 1 M NaOH

Zur Bestimmung der kinetischen Konstanten A_f und B_f aus Gl.5.10 wurden die Elektroden bei E_S = 0.14 V 300 s lang vorpassiviert und anschließend mit einem Potentialsprung auf höhere Potentiale polarisiert. Das Zielpotential wurde in 100 mV Schritten variiert. Vorpassivierungspotentiale < 0.14 V können für die Bestimmung der kinetischen Parameter nicht verwendet werden, da wegen des Fe(II)- Anteils in der Schicht bei kurzen Zeiten hohe Umoxidationsströme auftreten und keine ausgeprägten Plateauwerte erkennbar sind. Für E_S und E_p > 0.14 V wird allein Fe(III)

unter direkter Aufoxidation des Metalls gebildet, so daß die Gl.5.10 angewendet werden kann.

Für Zeiten < 1 ms setzt sich der anodische Gesamtstrom aus einem kapazitiven Umladungsstrom, einem Schichtbildungsstrom und evt. dem Oxidationsstrom von geringen Fe(II)- Anteilen im Inneren der Schicht zusammen. Danach werden die erwarteten Plateauwerte erhalten, deren Länge vom angelegten Potential abhängt (Abb.6.27). Mit dem Bildungspotential der Fe_2O_3 - Schicht E_f = -0.66 V und der mit XPS bestimmten Anfangsschichtdicke d_o (E_s = 0.14 V, t_p = 300 s, Abb.6.15) lassen sich aus der Auftragung der Plateauwerte von i_f gegen $\Delta E = E_p - E_f$ (Abb.6.28) die Werte für A_f und B_f bestimmen:

$A_f = 3.2 \cdot 10^{-11}$ A/cm^2 (r = 2)
$A_f = 6.3 \cdot 10^{-11}$ A/cm^2 (r = 1)
$B_f/d_o = 12.76$ V^{-1}
$d_o = 3.0$ nm

$B_f = 120$ mC cm^{-2}V^{-1} = 38 nm/V (unabhängig von r, 1 mC/cm^2 = 0.32 nm)

Mit diesen Werten läßt sich die Zeitabhängigkeit der Oxidbildungsstromdichten in Abb.6.27 berechnen (Kap.5.). Bei Untersuchungen bei pH 8 wurde ein Feldstärkekoeffizient von B_f = 30 nm/V erhalten /70/.

6.2.8.2. Korrelation der XPS- Schichtdicke mit der Ladungsmenge bei vorpassivierten Proben

Nach Gl.5.10 ist die Oxidschichtdicke nach längeren Zeiten (Kap.5.) bei potentiostatischen Transienten zum gleichen Endpotential von den Vorpassivierungsbedingungen unabhängig. Bei einer Auftragung der anodischen Stromdichten in Abhängigkeit von log(t) sollten alle Transienten zum gleichen Endpotential von unterschiedlich vorpassivierten Proben in den Transienten einer oxidfreien Probe zu diesem Endpotential einmünden und dann

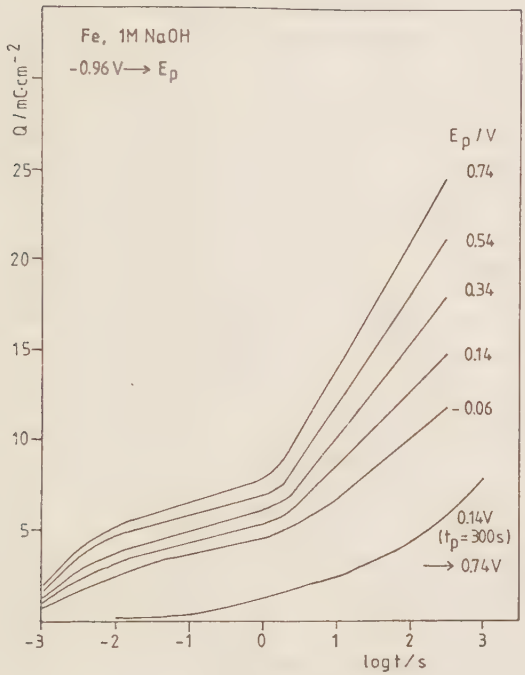


Abb.6.29 Anstieg der anodischen Gesamtladung mit log(t) für Transienten zu den angegebenen Potentialen E_p, startend mit oxidfreien Oberflächen (E_s = -0.96 V) sowie einer bei E_s = 0.14 V (t_p = 300 s) vorpassivierten Probe.

identisch weiter verlaufen. Das wird auch bei Fe in 0.5 M H_2SO_4 und Cr in 0.5 M H_2SO_4 (Kap.7.) gefunden. Bei Fe in 1 M NaOH hingegen ergibt sich in Abhängigkeit von der Vorpassivierung ein unterschiedlicher zeitlicher Stromdichteverlauf (Abb.6.19). Ausgehend von oxidfreien Proben werden für Zeiten > 1 s höhere Ströme gemessen als bei vorpassivierten Proben. Die Zunahme der Ladungsmenge mit der Zeit bei gleichem Passivierungspotential ist damit ebenfalls von der Vorpassivierung abhängig, wie Abb.6.29 für zwei Potentialsprünge zu 0.74 V zeigt, ausgehend von einer bei 0.14 V vorpassivierten Probe und einer oxidfreien Oberfläche (E_s = -0.96 V).

Eine Auftragung der anodischen Ladungsmengen gegen E_p für

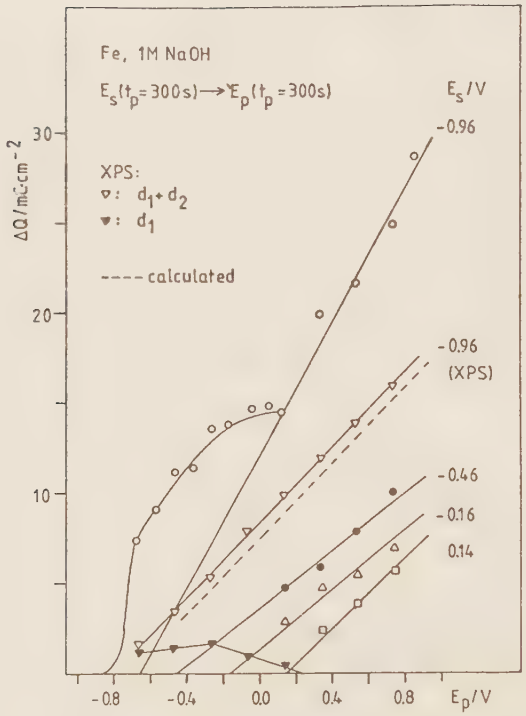


Abb.6.30 Anstieg der anodischen Gesamtladung mit dem Potential E_p (t_p = 300 s), für potentiostatische Transienten, startend mit bei E_S (t_p = 300 s) vorpassivierten Elektroden, sowie oxidfreien Oberflächen (E_S = -0.96 V), ▽ , ▼ : Aus den XPS-Schichtdicken der Abb.6.13 mit der Korrelation für vorpassivierte Proben aus Abb.6.32 berechnet, gestrichelte Linie: Berechnet nach Gl.5.10, unter Verwendung der Paramter für Fe in 1 M NaOH (Tab.6.2).

längere Passivierungszeitintervalle (z.B. t = 300 s) sollte nach der Rechnersimulation entsprechend Gl.5.10 unabhängig vom

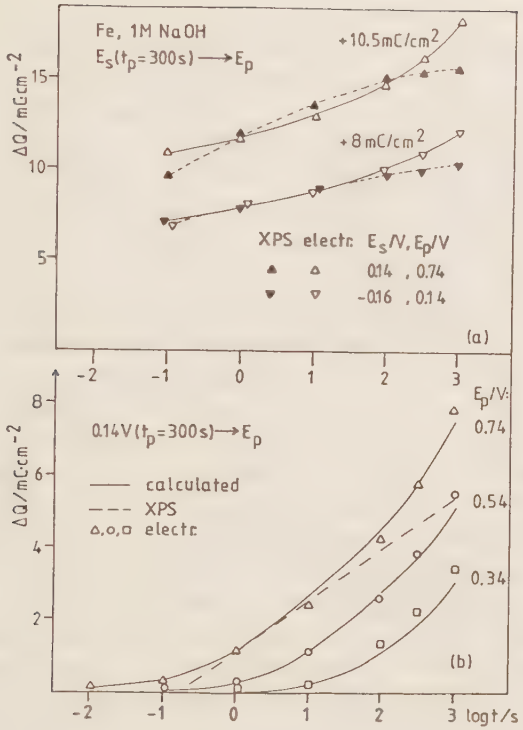


Abb.6.31 (a): Mit der Korrelation für vorpassivierte Proben (Abb.6.32) aus den XPS- Gesamtschichtdicken der Abb.6.15 berechnete Schichtbildungsladung für Transienten zu E_p, in Abhängigkeit von log(t), im Vergleich zu elektrochemischen Schichtbildungsladungen für Transienten zu E_p, startend mit bei E_s (t_p = 300 s) vorpassivierten Proben, die zu der elektrochemischen Ladung addierten Offsets von 10.5 mC/cm^2 bzw. 8 mC/cm^2 berücksichtigen die während der Vorpassivierung geflossenen Ladungsmengen. (b): Zeitabhängigkeit der anodischen Ladung für Transienten nach E_p, startend mit vorpassivierten Elektroden (E_s = 0.14, t_p = 300 s), Punkte: Elektrochemisch gemessene Ladungsmengen; durchgezogene Linien: Berechnet nach Kap.5. mit den Werten A_f und B_f für Fe in 1 M NaOH der Tab.6.2; gestrichelte Linie: Berechneter XPS- Schichtdickenanstieg (wie (a)) aus den Daten der Abb.6.15.

Vorpassivierungspotential parallele Geraden ergeben. Abb.6.30 zeigt, daß die experimentellen Werte für die Vorpassivierungspotentiale -0.46 V, -0.16 V und 0.14 V im Rahmen der Meßgenauigkeit Geraden mit ungefähr gleicher Steigung ergeben. Startet man dagegen bei E_S = -0.96 V mit einer oxidfreien Elektrode, so erhält man eine um den Faktor 2 steilere Gerade. Die in Abb.6.30 zusätzlich eingezeichneten XPS- Daten werden weiter unten erläutert.

Abb.6.31b zeigt die Zeitabhängigkeit der Ladungszunahme nach einem Potentialsprung auf die angegebenen Endpotentiale E_p von Proben, die bei E_S = 0.14 V 300 s lang vorpassiviert wurden. Die Ladung, aufgetragen gegen log(t), nimmt im Zeitbereich 1 s bis 1000 s nicht linear zu, im Gegensatz zu Transienten, ausgehend von einer oxidfreien Oberfläche (Abb.6.29). Die Zunahme der Ladungsmenge mit der Zeit ist wesentlich kleiner (Abb.6.29) als bei nicht vorpassivierten Proben. Die XPS- Schichtdicken für das gleiche Experiment sind jedoch für t > 0.1 s unabhängig von der Vorpassivierung, wie auch bei Gültigkeit von Gl.5.10 gefordert wird. Man erhält so für vorpassivierte Proben eine andere Korrelation zwischen elektrochemischer Ladung und XPS-Schichtdicke als in Abb.6.22 gezeigt. Die Korrelation wird durch Vergleich der Steigungen der elektrochemischen Gesamtladung und der XPS- Schichtdicke bei Transienten im Zeitbereich 1 s - 100 s erhalten.

Für den Zeitbereich 1 s bis 100 s fällt die Gesamtstromdichte von 100 $\mu A/cm^2$ auf 10 $\mu A/cm^2$ ab. Ein Korrosionsanteil von > 10 % ließe sich mit der RRDE- Technik für t < 100 s noch sicher nachweisen (vergl. Kap.6.2.3.). Es wurden mit der RRDE jedoch keine Korrosionsanteile für t > 5 s gefunden, so daß sich der Anstieg der Gesamtladungsmenge für 1 s bis 100 s direkt mit dem Anstieg der XPS- Fe(III)- Schichtdicke aus Abb.6.15 korrelieren läßt. Die Auswertung der Steigung ist in Abb.6.15 durch die eingezeichneten Dreiecke für E = 0.14 V und 0.74 V gezeigt. Die Auftragung des Anstiegs der Ladungsmenge von vorpassivierten Proben gegen die Steigung der Fe(III)- XPS- Schichtdicke zeigt Abb.6.32. In Abb.6.32 sind weiterhin noch Daten aus der

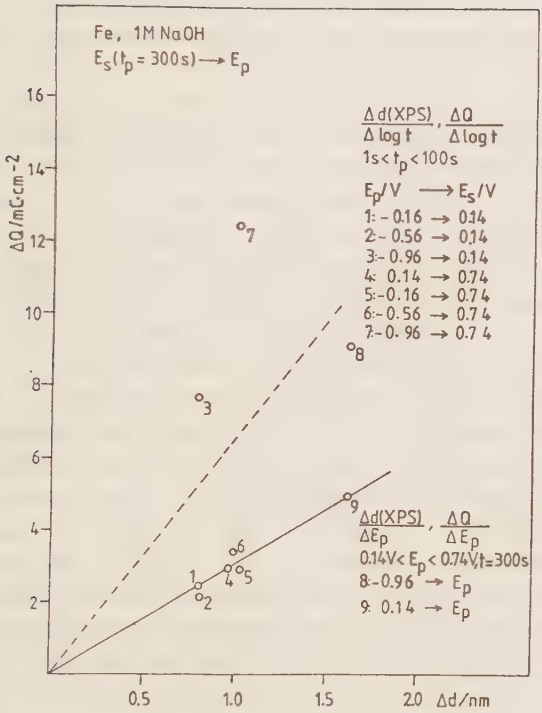


Abb.6.32 Vergleich des Anstiegs von elektrochemisch gemessener Fe(III)- Schichtbildungsladung und entsprechender XPS- Fe(III)-Schichtdicke für die angegeben Zeit- und Potentialbereiche, durchgezogene Linie: Startend mit vorpassivierten Proben; gestrichelte Linie: Startend mit oxidfreien Proben.

Auftragung der Ladungsmenge gegen das Oxidationspotential (Abb.6.30) für t_p = 300 s und E_s = -0.46 V, -0.16 V und 0.14 V enthalten. Die gestrichelte Gerade entspricht der Korrelation aus Abb.6.22 für oxidfreie Elektroden mit r = 1. Der aus vorpassivierten Proben ermittelte Korrelationskoeffizient beträgt

$K(Fe(III))$ = 0.32 nm cm^2/mC (r=1) und ist im Vergleich zu dem Korrelationskoeffizienten, der an nicht vorpassivierten Proben erhalten wurde (1 mC/cm^2 = 0.16 nm, r = 1) um den Faktor 2 größer. Mit K(Fe(III) = 0.32 nm cm^2/mC (r = 1) lassen sich die Steigungen der elektrochemisch gemessenen Ladungsmengen mit den Steigungen der XPS- Schichtdicke im Zeitbereich 1 s - 100 s für vorpassivierte Proben gut vergleichen (Abb.6.31a). Zum absoluten Vergleich müssen die während der Vorpassivierung geflossenen Ladungsmengen zu den elektrochemischen Ladungen addiert werden. Für eine Vorpassivierung bei E_S = -0.16 V sind das 8 mC/cm^2 und bei E_S = 0.14 V müssen 10 mC/cm^2 addiert werden. Die in Abb.6.31a gezeigte Abweichung der elektrochemischen Gesamtladung für t > 100 s von der aus XPS- Daten (Abb.6.15) berechneten Schichtbildungsladung kann durch geringe Korrosionsbeiträge bei langen Zeiten erklärt werden. Aus der Auftragung der XPS-Schichtdicke gegen das Potential für t_p = 300 s (Abb.6.13) wird mit K = 0.32 nm cm^2/mC (r = 1) die in Abb.6.30 aufgetragene Schichtbildungsladung berechnet. Die erhaltene Gerade hat, wie nach Gl.5.10 erwartet, die gleiche Steigung wie die an vorpassivierten Proben erhaltenen Geraden. Für die Potentiale -0.16 V und 0.14 V (t_p = 300 s) werden aus den XPS- Daten die Ladungsmengen 6.8 mC/cm^2 (r = 1) und 10 mC/cm^2 (r = 1) berechnet, die gut mit den in Abb.6.31 verwendeten Offsets übereinstimmen.

Mit Gl.5.10 und den Konstanten A_f = $6.3 \cdot 10^{-11}$ A/cm^2 und B_f = 120 mC $cm^{-2}V^{-1}$ läßt sich der zeitliche Verlauf der Schichtbildungsladung, ausgehend von vorpassivierten Proben, nach Kap.5. in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten (Abb.31b) berechnen. Auch die Ladungsmengen für t_p = 300 s in Abhängigkeit vom Potential stimmen gut mit den aus XPS- Daten berechneten Werten überein (Abb.6.30). Die linear mit log(t) zunehmende Ladungsmenge bei einer Passivierung, startend mit einer oxidfreien Probe, läßt sich nicht mit Gl.5.10 berechnen.

Es sei angemerkt, daß aus der Steigung der in Abb.6.28 gezeigten Gerade bei bekanntem E_f nur das Verhältnis $B_f/(\ln(10) \cdot d_O)$ erhalten wird. Zur Bestimmung von B_f muß also

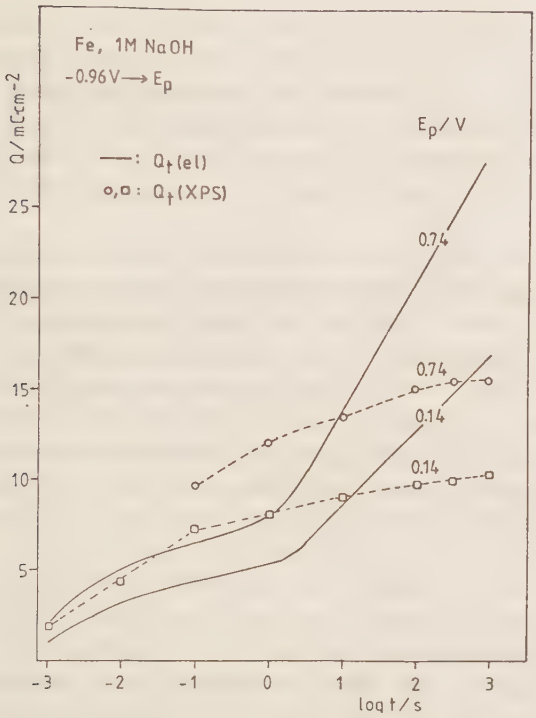


Abb.6.33 Durchgezogene Kurven: Elektrochemisch gemessene Ladungsmenge für Transienten nach E_p, startend mit oxidfreien Oberflächen; gestrichelte Kurven: Aus den XPS- Daten der Abb.6.15 mit der Korrelation für vorpassivierte Proben der Abb.6.32 berechnete XPS- Gesamtschichtbildungsladung.

d_o bekannt sein. Im Falle von Fe wurde für d_o die mit XPS gemessene Fe(III)- Oxidschichtdicke bei E_s angenommen (E_s = 0.14 V, t_p = 300 s, d_o = 3.0 nm (Abb.6.15)). Es ist jedoch nicht eindeutig zu bestimmen, in wieweit nach einer Oxidationszeit von 300 s die gesamte Fe(III)- Oxidschichtdicke

oder nur ein äußerer Teil für den Ionentransport geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei Zeiten im Sekundenbereich ist ein Anteil von 1 nm, der aus der Oxidation der inneren Fe(II)-Schicht entstanden ist, zu subtrahieren, welcher keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxidschichtbildung hat (Abb.6.17). Bei Zeiten > 100 s müssen jedoch Alterungseffekte diskutiert werden.

Mit der an den vorpassivierten Proben durchgeführten Korrelation zwischen XPS- Schichtdicke und Ladungsmenge (1 mC/cm = 0.32 nm, r = 1) hat die experimentell gemessene Gesamtladung ausgehend, von oxidfreien Proben (Abb.6.33, durchgezogene Kurve, r = 1), keinen einfach erklärbaren Bezug zu den XPS- Daten. Bei kurzen Zeiten wird zu wenig Ladung gefunden. Für Zeiten > 10 s ist die experimentelle Gesamtladung größer und steigt wesentlich stärker als die aus der XPS- Schichtdicke berechnete Schichtbildungsladung an.

6.2.9. Diskussion der Ergebnisse und Modell der Oxidbildung

Die Schwierigkeit bei der Erklärung der potentiostatischen Oxidbildung auf Fe in 1 M NaOH ist, daß sich bei gleichem Passivierungspotential, ausgehend von oxidfreien Proben ein anderer zeitlicher Verlauf der Gesamtladungsmenge ergibt, als bei vorpassivierten Proben. Die XPS- Schichtdicken sind dagegen von der Vorpassivierung unabhängig. Dieser experimentelle Befund muß durch Effekte erklärt werden, die elektrochemische Messungen beeinflussen, sich aber nicht bei XPS- Messungen bemerkbar machen. Prinzipiell müssen folgende Effekte in Abhängigkeit von der Vorpassivierung diskutiert werden:

1.) Korrosion
2.) Lokale Inhomogenitäten (< 10 % der Gesamtoberfläche)
3.) Oberflächenrauhigkeit

zu 1.): Eine erhöhte Korrosion bei der Passivierung von oxidfreien Elektroden wäre mit der RRDE auch in 1 M NaOH

nachweisbar. Eine Begrenzung des Nachweises durch Bildung von Fe-Hydroxidschichten auf den Ringen kann ausgeschlossen werden, da während einer potentiodynamischen Oxidation eine im Vergleich zu den Transienten um den Faktor 3 höhere Konzentration von löslichem Fe(III) nachgewiesen werden kann (vergl. auch Kap.6.2.3.).

zu 2.): Die Differenz zwischen den Ladungsmengen, ausgehend von oxidfreien und vorpassivierten Proben ist zu groß, als daß sie auf lokale Effekte zurückgeführt werden könnte. Mit XPS wäre ein Beitrag von lokalen Inhomogenitäten zur Gesamtfläche von > 10 % auf jeden Fall nachweisbar.

zu 3.): Die verschiedenen Korrelationsmöglichkeiten zwischen XPS-Schichtdicke und elektrochemischer Ladung (Abb.6.32.) können am besten durch Oberflächenrauhigkeiten erklärt werden. Nach dem im Kap.6.2.7. vorgestellten Wachstumsmodell bildet sich die Fe(II)- Schicht im Inneren der Passivschicht bei niedrigem Potential durch Oxidation des Eisens unter Wasserstoffentwicklung. Hierbei kann gleichzeitig eine Aufrauhung der Probenoberfläche erfolgen, da der Spannungsabfall im Inneren der Oxidschicht niedrig ist. Ist die Feldstärke in der gesamten Oxidschicht konstant bis zur Phasengrenze Oxid/ Metall und wird das Oxid nach einem Hochfeldmechanismus gebildet, so kann keine Aufrauhung erfolgen, da sich Spitzen während des Oxidwachstums einebnen.

Auch nach Aufoxidation der inneren Fe(II)- Schicht kann eine weitere Aufrauhung erfolgen, da die innere, frisch gebildete Fe(III)- Schicht ebenfalls keinen hohen Spannungsabfall aufnimmt. Weiterhin wäre zu diskutieren, daß ein Teil des während der Fe(II)- Bildung bei kurzen Zeiten gebildeten Wasserstoffs im Inneren der Schicht zunächst eingebaut wird und anschließend während der Aufoxidation der Fe(II)- Schicht zu H^+ oxidiert wird. Das führt wieder zu einer lokalen pH- Wert Erniedrigung im Inneren der Schicht, so daß in Gegenwart von Wasser, welches durch Fehlstellen und Kanäle in die Schicht eindringen kann, das

Fe in einer wenige Monolagen dicken Schicht unter gleichzeitiger Bildung von H_2 zu Fe(II) aufoxidiert wird. Das Fe(II) und der Wasserstoff werden dann weiter zu Fe(III) und H^+ oxidiert, so daß der folgende Reaktionsmechanismus zu diskutieren wäre:

An der Phasengrenze Oxid/Metall:

$$Fe + 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + H_2 \qquad (6.8)$$

Im Inneren der Oxidschicht:

$$2\,Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + H_2O + 2\,e + 2\,H^+ \qquad (6.9)$$

$$H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e \qquad (6.10)$$

Gesamtreaktion:

$$2\,Fe + 3\,H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 6\,e + 6\,H^+ \qquad (6.11)$$

Ein Reaktionsschema dieser Art könnte zu einer weiteren Aufrauhung der Oberfläche führen, da Spitzen wegen der fehlenden Feldstärke im Inneren der Schicht nicht eingeebnet würden. Die gebildeten H^+ - Ionen können im elektrischen Feld aus der Schicht herauswandern oder durch OH^- neutralisiert werden. Die Oxidschicht würde nach dem vorgeschlagenen Reaktionsschema an der Phasengrenze Oxid/Metall wachsen. Ein Wachsen der Oxidschicht an der Phasengrenze Metall/Oxid durch Anionenwanderung in die Schicht wird bei Oxidationsversuchen an Fe in Boratpuffer mit H_2O^{18} experimentell gefunden /71/.

Die in Abb.6.33 gezeigte Zunahme der elektrochemischen Ladungsdichte, ausgehend von einer oxidfreien Oberfläche, kann bei Berücksichtigung einer Aufrauhung der Oberfläche während des Schichtwachstums und damit unter der Annahme eines zeitabhängigen Rauhigkeitsfaktors, sinnvoll im Rahmen des Modells mit den XPS-Daten verglichen werden. Bei kurzen Zeiten (ms- Bereich) kann der Wert $r = 1$ angenommen werden, bei langen Zeiten (> 100 s) läßt sich der Anstieg der elektrochemischen Ladungsdichten mit $r > 1$

an die aus den XPS- Daten berechneten Ladungsmengen anpassen. Qalitativ kann man die Meßwerte am besten bei Annahme einer Erhöhung der Rauhigkeit mit der Zeit und dem Passivierungspotential deuten. Zur sinnvollen Auswertung der elektrochemischen Ladungsmengen von Transienten, ausgehend von oxidfreien Oberflächen, müßte man also die Zeit- und auch die Potentialabhängigkeit des Rauhigkeitsfaktors kennen.

Polarisiert man eine vorpassivierte Probe durch einen zweiten Potentialsprung, so ändert sich die Schichtbildungskinetik (Abb.6.29). Während die Ladung bei der Vorpassivierung für Zeiten > 1 s linear mit log(t) ansteigt, erhält man beim zweiten Potentialsprung eine geringere Zunahme der Ladung,die in der log(t)- Darstellung nicht linear ist. Das kann durch eine Umorientierung der Schicht gedeutet werden. Evt. nimmt beim zweiten Potentialsprung auch der innere Teil der Fe(III)- Schicht einen Teil des hohen Potentialabfalls auf, so daß die Schicht eingeebnet wird. Die Gl.5.10 wäre dann für Fe in 1 M NaOH im Rahmen eines wesentlich komplizierteren Modells zu deuten, als in Kap.5. beschrieben ist.

Das vorgestellte Oxidationsmodell ist sehr spekulativ und wäre nicht in dieser Weise entwickelt worden, wenn die Verhältnisse am Fe einfacher gewesen wären. Wesentliche Postulate wie die Wasserstoffentwicklung im Inneren der Schicht und die Aufrauhung lassen sich experimentell mit den verwendeten Methoden nicht beweisen. Es ist jedoch aus sinnvollen Annahmen hergeleitet worden und hilft, die durch klassische Modelle nicht erklärbaren Meßergebnisse wenigstens qualitativ zu verstehen.

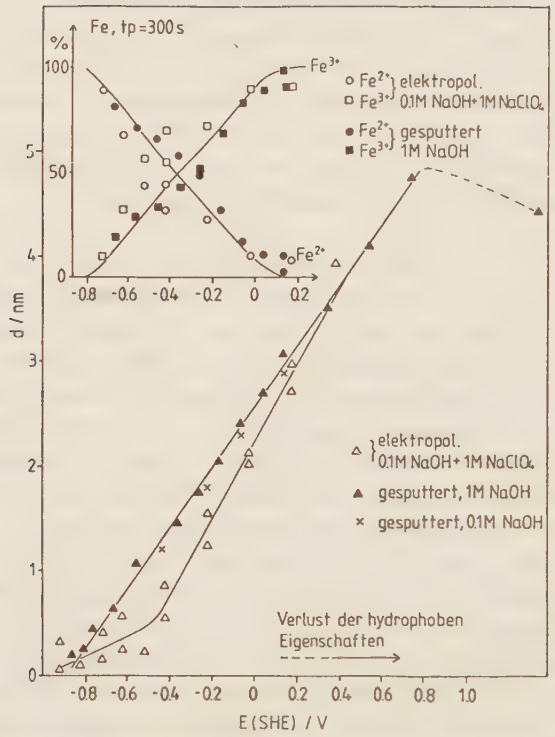


Abb.6.34 Vergleich der Zusammensetzung und Gesamtschichtdicke von gesputterten, hydrophilen und elektropolierten, hydrophoben Proben nach Passivierung in 1 M NaOH, 0.1 M NaOH + 1 M $NaClO_4$ in Abhängigkeit vom Potential bei t_p = 300 s.

6.3. Untersuchung hydrophober Fe- Proben in 1 M NaOH

6.3.1. Präparation und Schichtdicke

Ein wesentlicher Nachteil der XPS- Untersuchungen in Verbindung mit der Transferzelle ist die Notwendigkeit des Abspülens der

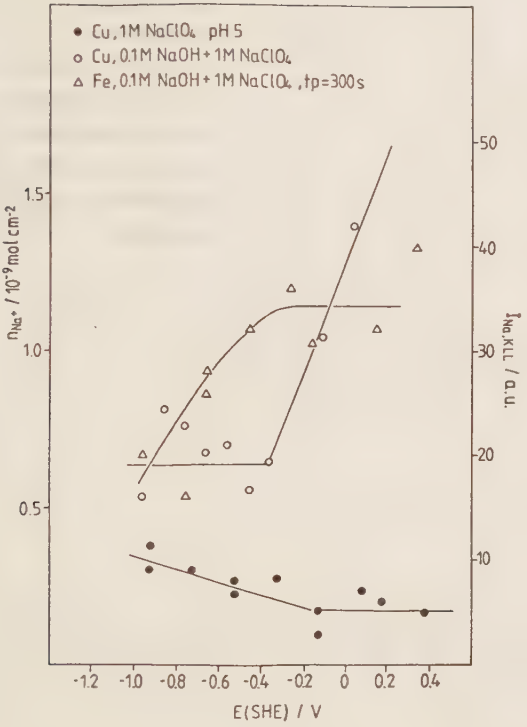


Abb.6.35 Na^+ - Konzentration an der Oberfläche von Fe- und Cu- Elektroden, die bei verschiedenen Potentialen hydrophob aus dem Elektrolyten gezogen wurden.

Proben nach der elektrochemischen Probenpräparation mit Wasser. Ohne gründliches Abspülen der Proben bleibt auf hydrophilen Proben ein Elektrolytfilm zurück, der im UHV zu einer mehr als 10 nm dicken Salzkruste eintrocknet, wodurch XPS- Untersuchungen unmöglich werden. Beim Abspülen können Schichtbestandteile weggespült werden, so daß die XPS- Untersuchungen falsche Aussagen liefern können. Auf einigen Metallen wie Au /72-74/, Cu /8/, oder Fe lassen sich unter geeigneten Bedingungen hydrophobe Oberflächen erzeugen, so daß diese Metalle "trocken", d.h. mit max. 1 - 2 Monolagen anhaftender Lösung aus dem Elektrolyten unter Potentialkontrolle herausgezogen werden können. Der

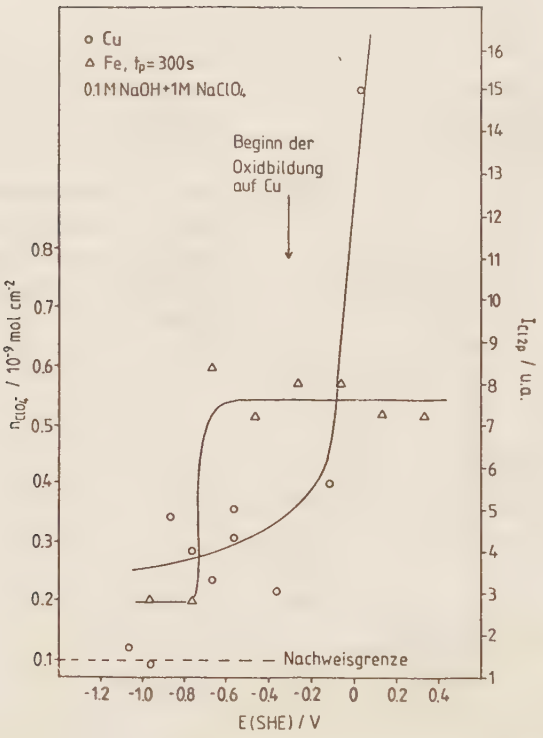


Abb.6.36 ClO_4^- - Konzentration auf Fe- und Cu- Elektroden, die hydrophob bei verschiedenen Potentialen aus dem Elektrolyten gezogen wurden.

Elektrolyt reißt im Bereich der Helmholtzschicht ab. Mit dieser Methode läßt sich die potentialabhängige Adsorption von Ionen an der Oberfläche untersuchen /72-74/. Die Gründe für die hydrophoben Eigenschaften von Oberflächen sind bisher noch nicht genau geklärt. Im Falle der passiven Fe- Oberflächen beruht die Hydrophobie wahrscheinlich auf einer Verunreinigung der Oberfläche mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Hydrophobe Fe-Proben zeigen ca. 10 mal intensivere C1s- Peaks als hydrophile Fe- Proben.

Hydrophobe Fe- Proben werden durch Elektropolieren in einer Mischung aus 1 l Eisessig und 50 ml $HClO_4$ erhalten. Die Proben können ohne Verlust der hydrophoben Eigenschaften ca. 1 min bei -

0.96 V reduziert werden und anschließend bei Potentialen E < 0.3 V passiviert werden. Die Intensität des C1s- Peaks verändert sich während der Reduktion und anschließender Oxidation nicht. Bei einer längeren (t > 5 min) Reduktion bei -0.96 V oder bei einer Passivierung bei E > 0.3 V werden die Proben hydrophil, gleichzeitig nimmt die Intensität des C1s- Signals ab. Der Vergleich zwischen gesputterten, hydrophilen Proben, die nach der elektrochemischen Präparation abgespült werden müssen und hydrophoben Proben zeigt, daß im Fall einer äußeren Fe(III)-Schicht keine Schichtbestandteile abgespült werden (Abb.6.34). Fe(II)- Hydroxidschichten werden jedoch mit Wasser abgespült. Die etwas dünneren Schichtdicken (Abb.6.34) von hydrophoben Proben im Vergleich zu gesputterten Proben beruhen wahrscheinlich auf einer durch Kohlenstoffverunreinigungen veränderten Passivierungskinetik.

6.3.2. Adsorption von Ionen auf der Oberfläche

Die Untersuchung der Menge an Na^+ - Ionen an der Oberfläche einer passivierten Eisenelektrode weist auf den Ionenaustauscher-Charakter der äußeren Bereiche der Passivschichten hin. Hierzu wurden elektropolierte Eisenproben in 0.1 M NaOH + 1 M $NaClO_4$ bei -0.96 V reduziert, bei verschiedenen Potentialen 300 s lang passiviert und hydrophob unter Potentialkontrolle aus dem Elektrolyten entfernt. Die Na^+ - bzw. ClO_4^- - Konzentration wurde im Vergleich zu den Messungen am Cu ausgewertet /8/. Die Spektrometereinstellungen waren die gleichen, und es wurden beide Systeme zur gleichen Zeit vermessen, so daß eine quantitative Auswertung auf der Basis der Eichungen an Kupfer möglich war. Da das Na1s- Signal auf einem großen Untergrund von Sekundärelektronen bei Annäherung an die Nachweisgrenze nur schwierig zu vermessen ist, wurde auch das KLL- Augersignal für die Auswertungen herangezogen. Die Abbn.6.35 und 6.36 zeigen die die aus den integrierten Peakintensitäten des Na1s- und des Cl2p-Signals errechneten ClO_4^- - und Na^+ - Konzentrationen. Die Werte wurden unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte

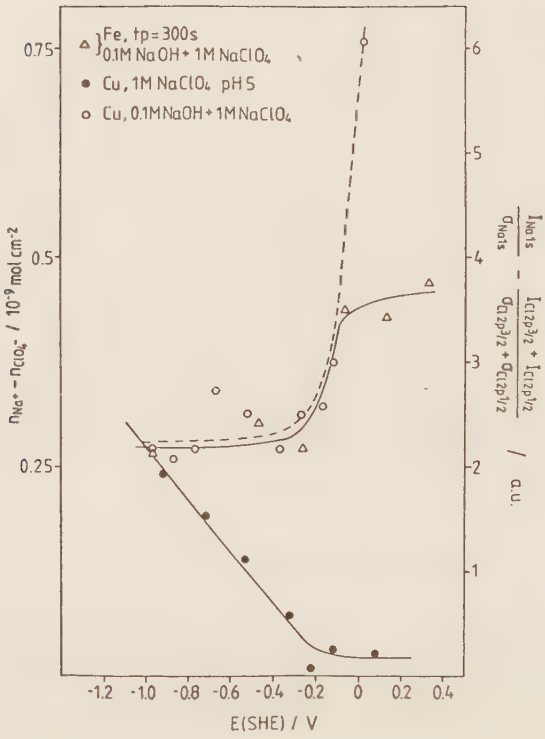


Abb.6.37 Kationenüberschuß auf Fe- und Cu- Elektroden, die hydrophob bei verschiedenen Potentialen aus Elektrolyten unterschiedlicher pH- Werte gezogen wurden.

und durch Vergleich mit der an Kupfer /8/ durchgeführten Eichung bestimmt. Mit der Ausbildung der Passivschicht nimmt offenbar die Konzentration beider Ionen mit dem Potential auf einen Sättigungswert zu. Die Verhältnisse beim Kupfer sind ebenfalls in den Abb.6.35 - 6.37 eingetragen. Abb.6.37 zeigt den Überschuß von Na^+ gegenüber ClO_4^- für Fe und Cu. Danach wird Na^+ bevorzugt an die Oberfläche der Fe- Passivschicht angelagert, vermutlich zum Ladungsausgleich adsorbierter OH^- - Ionen an der Oberfläche des Oxids bzw. in einer dünnen, nur wenige Monolagen dicken äußeren Hydroxidschicht. Mit Wasser lassen sich die Na^+ - Ionen leicht herauswaschen. Man muß daher annehmen, daß sie nicht in das barriereartige Oxid eindringen, sondern sich in einer dünnen, äußeren Schicht befinden, die von

einigen Autoren /35/ für alkalische Lösungen gefordert wird.

6.4. Reduktion von Passivschichten auf Fe und Fe5Cr in 1 M NaOH

6.4.1. Einleitung

In diesem Kapitel wird die Reduktion von Passivschichten auf reinen Fe- Proben mit entsprechenden Experimenten an Fe5Cr- Proben verglichen. Auf Fe und Fe/Cr- Legierungen (5 % - 20 %) bilden sich, wie XPS- Untersuchungen zeigen (Kap.8.), in 1 M NaOH unter gleichen Bedingungen Fe_2O_3 - Schichten gleicher Dicke aus. Der geringe Cr(III)- Anteil in der Oxidschicht einer Fe5Cr- Legierung beeinflußt die Auswertung der Fe- XPS- Signale nicht. Die Veränderung einer Passivschicht bei negativer Polarisierung ist in verschiedener Hinsicht interessant:

6.4.2. Präparation reiner Fe(II)- Schichten

Die Präparation reiner Fe(II)- Verbindungen zur Bestimmung der Peakparameter der XPS- Standardpeaks ist wegen der leichten Oxidierbarkeit der Fe(II)- Verbindungen nur unter inerten Bedingungen möglich /45-54/. Fe(II)- Standards wurden in dieser Arbeit durch potentiostatische Reduktion (Reduktionszeit t_{red} = 300 s) einer Passivschicht auf einer Fe5Cr- Legierung bei E_{red} = -0.96 V gebildet (Abb.4.4). Der kathodische Strom war nach 300 s kleiner als 1 $\mu A/cm^2$. Mit Fe/Cr- Legierungen werden dickere Fe(II)- Hydroxidschichten erhalten als mit reinem Fe, da die weitere Reduktion zu metallischem Fe durch die Anwesenheit von Cr- Oxid verhindert wird (Abb.6.38).

6.4.3. Beständigkeit von Hydroxidschichten im UHV

Ein häufiger Einwand gegen Aussagen, die aus XPS- Messungen an Passivschichten auf Fe erhalten wurden, ist, daß XPS- Untersuchungen nicht den wahren Hydroxid- oder Wassergehalt der Passivschichten wiedergeben, da im UHV alle Passivschichten auf

Fe zu Fe_2O_3 entwässert werden. Anhand reduzierter Passivschichten auf Fe/Cr- Legierungen kann gezeigt werden, daß Fe- Hydroxidschichten im UHV nur langsam, innerhalb von Stunden, bei Raumtemperatur entwässert werden. Es kann deshalb als relativ sicher angenommen werden, daß mit XPS als Oxidschicht identifizierte Fe- Passivschichten auch im Elektrolyten als Oxidschicht vorliegen und nicht durch Entwässerung einer Hydroxidschicht im UHV entstanden sind.

6.4.4. Untersuchung des Reduktionsprozesses auf Fe und Fe/Cr

Abb.6.38 zeigt die Abnahme des Fe(III)- und die damit verbundene Zunahme des Fe(II)- Anteils nach einer Reduktion der Passivschicht auf Fe und Fe5Cr bei den angegebenen Potentialen für 300 s. Die Passivschichten auf Fe werden bei Reduktionspotentialen < -0.96 V über $Fe(OH)_2$ zum Metall reduziert. Da durch Abspülen nach der elektrochemischen Präparation $Fe(OH)_2$ - Schichten weggelöst werden können, wurden entsprechende Experimente unter gleichen Bedingungen mit hydrophoben Fe- Proben durchgeführt, welche die gleichen Resultate ergaben. Bei Anwesenheit schon geringer Mengen Cr (5 %) wird die Passivschicht bei Potentialen < -0.96 V nur zu $Fe(OH)_2$ reduziert, es erfolgt keine Weiterreduktion zum Metall. Reduktionspotentiale < -1.2 V wurden wegen zu hoher H_2- Entwicklung nicht vermessen.

Die in Abb.6.38b gezeigte Abnahme der Fe(II)- Schicht ist auf die Löslichkeit von $Fe(OH)_2$ in Wasser während des Abspülens zurückzuführen. Der Effekt kann durch die Anwesenheit von Spuren von NaOH im zum Spülen verwendeten Wasser minimiert werden.

Die Auswertung der O1s- Signale zeigt, daß Fe_2O_3 zu $Fe(OH)_2$ reduziert wird (Abb.6.39). Mit den Dichten von $Fe(OH)_2$ = 5.24 g/cm^3 und Fe_2O_3 = 3.4 g/cm^3 wird eine Volumenvergrößerung um den Faktor 1.7 bei der Reduktion erwartet, welcher mit XPS- Messungen auch gefunden wird. Wie bei der Oxidation kann auch bei der Reduktion eine lokale pH- Verschiebung in der Oxidschicht diskutiert werden. Bei der Reduktion von Fe_2O_3 werden im

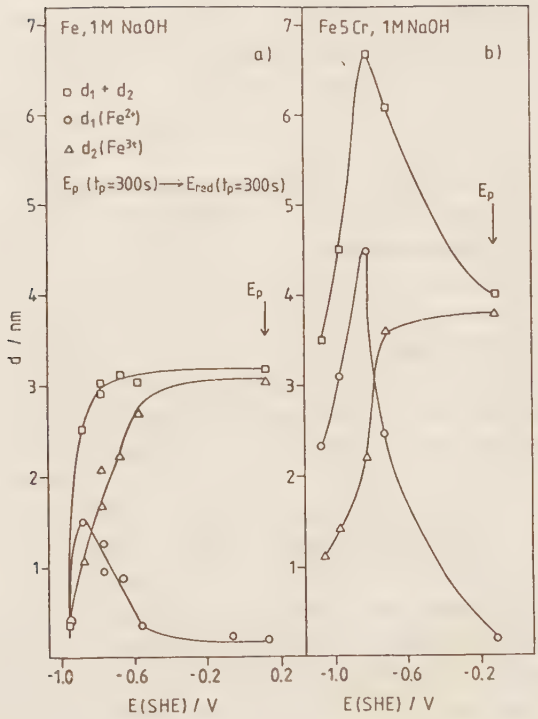


Abb.6.38 Schrittweise Reduktion in 1 M NaOH von (a) Fe, vorpassiviert bei 0.14 V (t_p = 300 s), (b) Fe5Cr, vorpassiviert bei -0.16 V (t_p = 300 s), anschließend bei den angegebenen Potentialen 300 s lang reduziert.

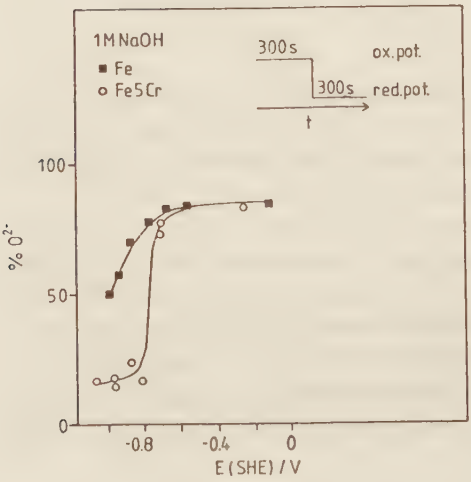


Abb.6.39 Oxidanteil der Passivschichten aus Abb.6.38 in Abhängigkeit vom Reduktionspotential.

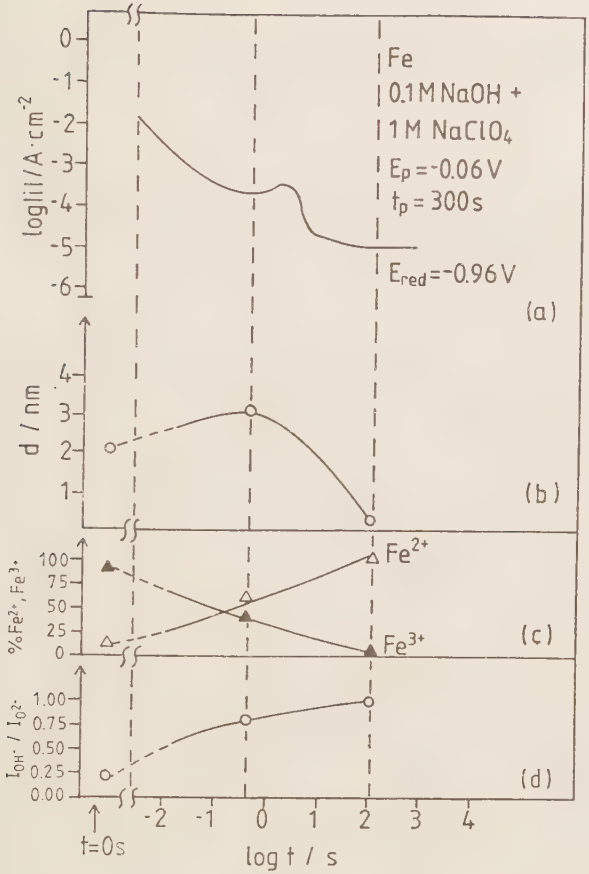


Abb.6.40 Zeitabhängigkeit der Reduktion von bei -0.06 V (t_p = 300 s) vorpassivierten, hydrophoben Fe- Proben, in 0.1 M NaOH + 1 M $NaClO_4$, potentiostatisch reduziert bei -0.96 V, (a) Reduktionsstrom, (b) XPS- Gesamtschichtdicke, (c) Fe(II), Fe(III) Anteil, (d) Hydroxid/Oxid- Verhältnis.

Inneren der Schicht negativ geladene Sauerstoffionen gebildet, wie eine einfache Reaktionsgleichung zeigt.

$$Fe_2O_3 + 2\,e \longrightarrow 2\,FeO + O^{2-} \qquad (6.12)$$

Die O^{2-}- Ionen können prinzipiell zum Elektrolyten transportiert werden, oder, was mit XPS gefunden wird, durch H^+ - Einwanderung in die Schicht zu OH^- umgewandelt werden.

Die zeitabhängige Reduktion auf einer hydrophoben Probe wird in Abb.6.40 für das Reduktionspotential E_{red} = -0.96 V gezeigt. Die hydrophoben Proben brauchten nach der Reduktion nicht abgespült zu werden. Sie wurden 5 min nach der Extraktion aus dem Elektrolyten mit XPS vermessen. Der kathodische Strompeak im Bereich 1 s - 10 s des im oberen Teil von Abb.6.40 gezeigten Transienten kann mit dem Peak VI der potentiodynamischen Kurve verglichen werden (Abb.6.1). Er entspricht der Reduktion von Fe_2O_3 über $Fe(OH)_2$ zu Fe. Während des Reduktionsprozesses kann mit der RRDE für Zeiten < 10 s eine geringe Menge (< 100 $\mu C/cm^2$) lösliches Fe(II) nachgewiesen werden. Auch nach längeren Reduktionszeiten (5 min) bleibt auf der Oberfläche ca. 1 Monolage $Fe(OH)_2$ zurück, die bei einem nachfolgenden potentiodynamischen anodischen Sweep als Peak III nachgewiesen werden kann. Winkelabhängige XPS- Messungen zeigen, daß die Reduktion von Fe_2O_3 im Inneren der Schicht beginnt (Abb.6.41), und mit der Zeit nach außen fortschreitet.

Bei einer anschließenden Oxidation einer bei -0.96 V reduzierten Fe- Probe bildet sich, wie XPS- Messungen zeigen, die gleiche Passivschicht (Fe_2O_3), die auch bei Oxidation einer oxidfreigesputterten Probe beim gleichen Potential erhalten wird. Die dem Peak III der potentiodynamischen Kurve entsprechende Monolage $Fe(OH)_2$ hat keinen Einfluß auf die Passivschichtbildung und ist mit XPS nicht nachweisbar. Bei weiteren Oxidations- und Reduktionszyklen wächst die Dicke der äußeren Fällungsschicht bis zu einer Dicke von mehreren Monalagen (Abb.6.1).

Wird eine bei -0.96 V reduzierte Fe5Cr- Probe anschließend wieder oxidiert, so entsteht eine Fe(III)- Hydroxidschicht. Die

bei der Reduktion entstehenden Hydroxidionen bleiben bei anschließender Oxidation in der Oxidschicht.

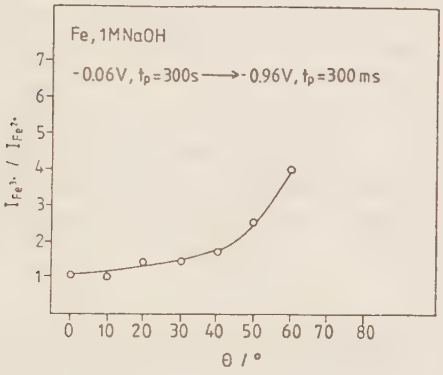


Abb.6.41 Winkelabhängigkeit des Fe(III)/Fe(II)- Intensitätsverhältnisses einer hydrophoben Fe- Probe, vorpassiviert bei -0.06 V (t_p = 300 s), reduziert bei -0.96 V für 300 ms (vergl. Abb.6.40).

6.5. Elektrochemische Untersuchungen an Fe in 0.5 M H_2SO_4

6.5.1. Einleitung

Über die zahlreichen Untersuchungen an Fe bei verschiedenen pH-Werten, insbesondere auch in 0.5 M H_2SO_4, geben /5,26/ einen guten Überblick. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige zu den Messungen in 1 M NaOH vergleichbare Experimente in 0.5 M H_2SO_4 durchgeführt.

Zur Reinigung der Probenoberflächen wurden die Proben bei 0.56 V vorsichtig aktiviert, wobei der anodische Strom zur Vermeidung einer starken Aufrauhung 1 mA/cm^2 nicht überstieg. Alle Ladungs- und Stromdichten wurden mit einem Rauhigkeitsfaktor r = 1 berechnet.

6.5.2. Bestimmung der kinetischen Parameter für Fe in 0.5 M H_2SO_4

Wie in Kap.5. beschrieben, lassen sich mit Potentialsprüngen an vorpassivierten Elektroden die Konstanten der Gln.5.10 und 5.11 experimentell bestimmen. Abb.6.42 zeigt Transienten zu den angegebenen Potentialen, ausgehend von einer bei 0.88 V 300 s lang vorpassivierten Probe. Nach der kapazitiven Umladung der Schicht bei Zeiten < 1 ms werden für Potentialsprünge > 0.4 V die erwarteten Plateauwerte erhalten. Bei kleineren Potentialsprüngen tritt im Bereich 1 ms bis 10 ms ein Stromminimum auf, welches durch Polarisierung der Oxidschicht erklärt werdem kann. Hierbei erhöht sich wahrscheinlich die Fehlstellenkonzentration in der Passivschicht, wodurch der Ionenstrom ansteigt und anschließend bei konstanter Fehlstellenkonzentration die erwarteten Plateauwerte erreicht. Eine entsprechende Polarisation wird auch bei galvanostatischen Experimenten beobachtet /75/. Entsprechend der Hochfeldtheorie ist bei Fe in 0.5 M H_2SO_4 der zeitliche Verlauf des Stroms bei Transienten zum gleichen Potential nach einer Induktionszeit (Kap.5.) unabhängig von den Vorpassivierungsbedingungen. Bei Transienten zu verschiedenen Endpotentialen ist der Strom bei vorgegebener Zeit vom

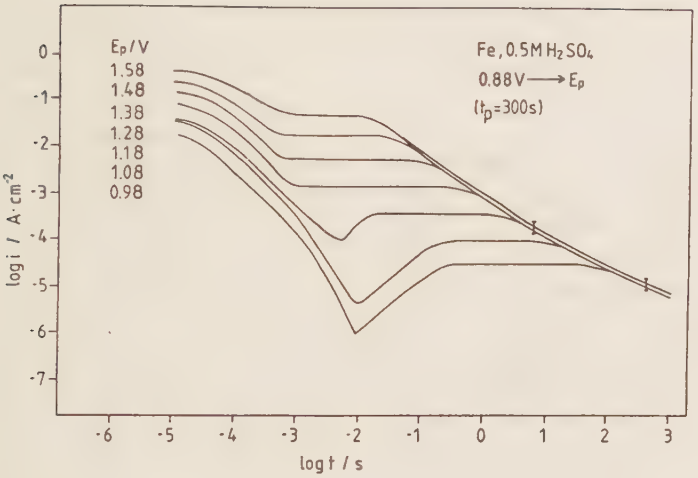


Abb.6.42 Anodische Gesamtstromdichte für Transienten an Fe in 0.5 M H_2SO_4 nach E_p, startend mit bei E_s = 0.88 V (t_p = 300 s) vorpassivierten Elektroden.

Endpotential abhängig, was in Abb.6.42 durch die 2 Balken angedeutet ist. In den Abbn.6.42 - 6.44 wurden nur die Plateauwerte ausgewertet.

Durch Variation des Vorpassivierungspotentials lassen sich die Plateauwerte in Abhängigkeit von der Anfangsoxidschichtdicke d_o untersuchen. Abb.6.43 zeigt Transienten für verschieden vorpassivierte Elektroden. Die entsprechenden Korrosionsstromdichten, gemessen mit der RRDE, sind in Abb.6.44 gezeigt. Für alle gezeigten Potentialsprünge wurde nur Fe(III) als Korrosionsprodukt nachgewiesen. Die zu den Plateauwerten der Gesamtstromdichte zugehörigen Korrosionsstromdichten sind bei zeitlich kurzen Plateaus wegen der begrenzten zeitlichen Auflösung der RRDE- Technik nur ungenau meßbar. Die Maxima der Korrosionspulse wurden als Näherungswerte für den zu den Plateauwerten zugehörigen Korrosionsstrom angesehen. Der relativ

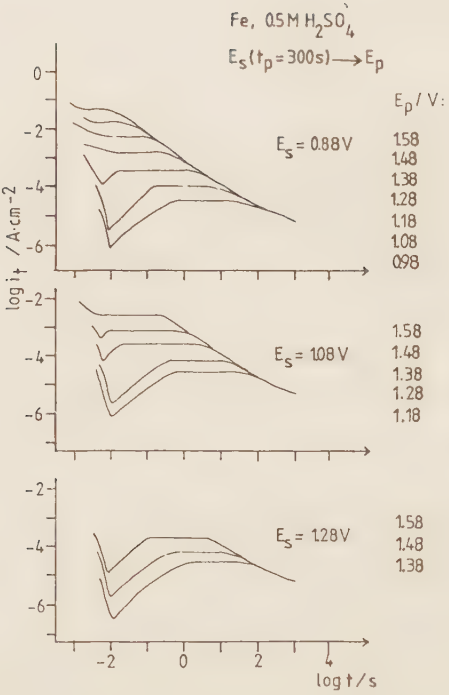


Abb.6.43 Wie Abb.6.42, verschiedene Vorpassivierungspotentiale E_S.

langsame Anstieg des Korrosionsstroms bei E_S = 1.28 V korreliert mit dem langsamen Anstieg der Gesamtstromdichte.

Abb.6.45 zeigt die Plateauwerte der Gesamtstromdichte in Abhängigkeit vom Potentialsprung $E_p - E_S$ bei unterschiedlicher Vorpassivierung. Es werden Geraden erhalten, deren Steigung mit steigender Anfangsoxidschichtdicke (bzw. Vorpassivierungspotential) abnehmen. Die Korrosionsströme sind im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Vorpassivierung und in logarithmischer Auftragung ebenfalls linear vom Potentialsprung abhängig.

Zur Bestimmung der Konstanten der Gln.5.10 muß das Bildungspotential E_f der Fe_2O_3 - Passivschicht bekannt sein.

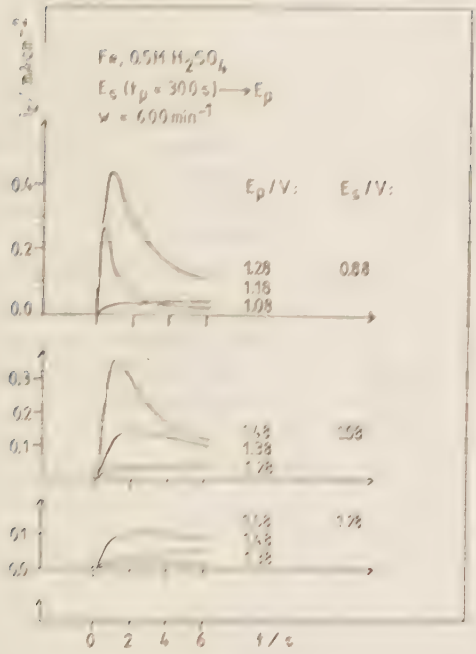


Abb.6.44 Mit der RRDE gemessene Fe(III)- Korrosionsstromdichten für die Transienten aus Abb.6.43, umgerechnet unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und des Übertragungsfaktors auf die Scheibenkorrosionsstromdichte.

Hierzu kann das Bladepotential von Fe E_f = 0,58 V angenommen werden /76/. Eine Auswertung der Daten in Abb.6.45 unter Verwendung von E_f = 0,58 V ergibt eine Abhängigkeit von A_f und B_f vom Vorpassivierungspotential. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ionendurchtritts und damit die Konstanten der Gl.5.19 sollten jedoch im Rahmen der Mischelektrodentheorie unabhängig von der Schichtdicke sein. Besser lassen sich die Daten bei Verwendung des in 1 M NaOH bestimmten Bildungspotentials E_f = -0,66 V und Extrapolation dieses Potentials mit 59 mV/pH auf pH 0 interpretieren. Man erhält dann für 0,5 M H_2SO_4 ein Bildungspotential E_f = 0,17 V. Dieses Bildungspotential stimmt gut mit dem von U.König /77/ in Boratlösung bei pH 8,4 aus Kapazitätsmessungen erhaltenen Flachbandpotential E_{fb} = 0,2 V (RHE) überein.

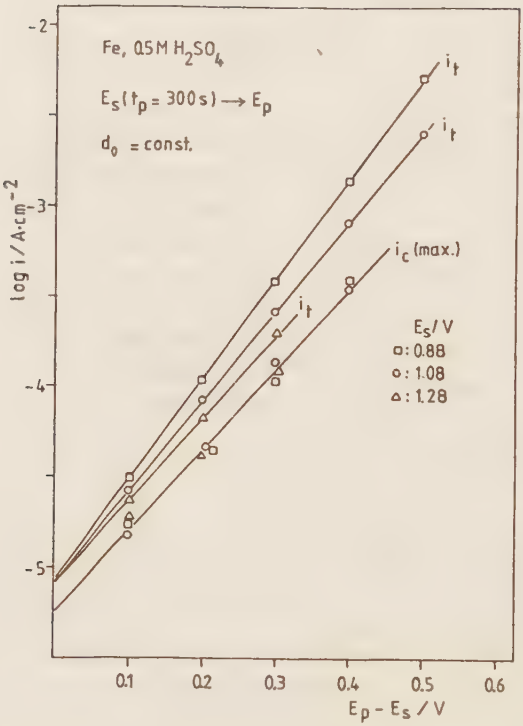


Abb.6.45 Plateauwerte der Gesamtstromdichten aus Abb.6.43 sowie Logarithmus der Maxima der Korrosionsstromdichten aus Abb.6.44 gegen die Differenz aus Endpotential E_p und Vorpassivierungspotential E_S.

Abb.6.46 verdeutlicht den Einfluß von E_f auf die Auswertung der in Abb.6.45 gezeigten Werte. Unter der Annahme eines Hochfeldgesetzes und Untersuchungen von /26/ ist die Schichtdicke auf Fe in 0.5 M H_2SO_4 proportional zum Potentialsprung über der Oxidschicht. Es gilt demnach:

$$d_O = K_d (E_S - E_f) \qquad (6.13)$$

K_d = Proportionalitätskonstante

d_O ist die Anfangsoxidschichtdicke nach einer Passivierung bei E_S für 300 s Passivierungszeit. Mit Gl.5.10 erhält man damit für

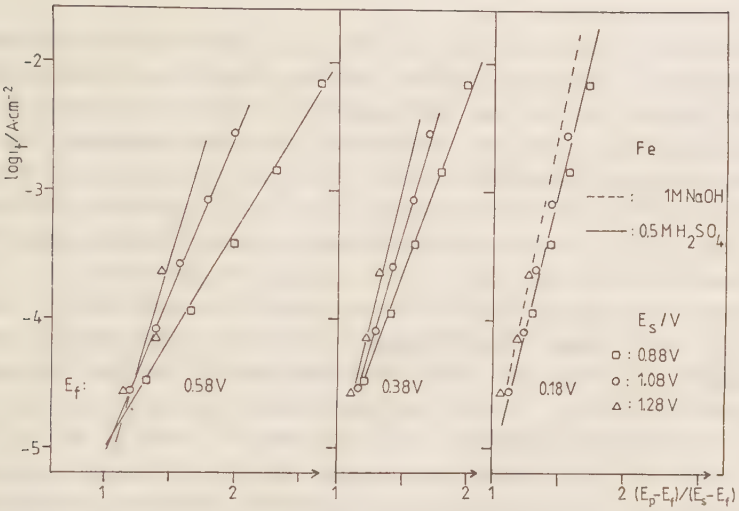


Abb.6.46 Auftragung der Plateauwerte aus Abb.6.43, sowie Abb.6.27, gegen das Verhältnis $(E_p - E_f)/(E_s - E_f)$, welches proportional zur Feldstärke im Oxid ist, für verschiedene, angenommene Bildungspotentiale der Fe(III)- Schicht E_f.

die Plateauwerte des Gesamtstroms bei potentiostatischer Polarisierung von vorpassivierten Proben (t_p = 300 s) die Gl.6.14:

$$i_f = A_f \exp[B_f \cdot (E_p - E_f)/K_d \cdot (E_s - E_f)] \qquad (6.14)$$

Wenn A_f und B_f unabhängig von der Schichtdicke sind, sollte eine Auftragung aller Plateauwerte gegen $(E_p - E_f)/(E_s - E_f)$ unabhängig von E_p und E_s eine Gerade ergeben. Abb.6.46 zeigt solche Auftragungen für verschiedene, angenommene Bildungspotentiale E_f. Aus den Steigungen der gezeigten Geraden können Werte für B_f, aus den Ordinatenabschnitten Werte für A_f erhalten werden. Bei Annahme eines Bildungspotentials im Bereich

des Fladepotentials werden A_f und B_f schichtdickenabhängig. Mit negativeren E_f fallen die Punkte mehr und mehr aufeinander. Mit E_f im Bereich des aus den Messungen in 1 M NaOH extrapolierten Bildungspotentials können alle Punkte in guter Näherung durch eine Gerade beschrieben werden. Mit E_f = 0.17 V werden die Werte $A_f = 3.2 \cdot 10^{-10}$ A/cm^2 und $B_f/K_d = 10.7$ V^{-1} erhalten. Bei der Auftragung von ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken gegen das Passivierungspotential (t_p = 1h) werden für pH- Werte 2 - 12 weitgehend parallele Schichtdickengeraden erhalten /26/, so daß man K_d für lange Oxidbildungszeiten als weitgehend pH-unabhängig ansehen kann. Übernimmt man für K_d den in 1 M NaOH erhaltenen Wert K_d = 3.2 nm/V, so erhält man für Fe in 0.5 M H_2SO_4 die folgenden Werte: $A_f = 3.2 \cdot 10^{-10}$ A/cm^2, B_f = 34 nm/V. Die in 1 M NaOH gebildete Fe_2O_3 - Schicht besitzt hinsichtlich der Ionenwanderung ähnliche Eigenschaften, wie eine in 0.5 M H_2SO_4 gebildete Schicht (vergl. Abb.6.46). In Tab.6.2 sind alle in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Konstanten für Fe aufgelistet.

Die Werte für den Feldstärkekoeffizienten B_f und den Faktor A_f sind abhängig von E_f und der Schichtdicke d_o, beides Werte, die wiederum von der Bestimmungsmethode und individuellen Annahmen abhängen, so daß die quantitativen Vergleichsmöglichkeiten zwischen den Werten verschiedener Experimentatoren eingeschränkt sind.

Die Korrosionsströme sind im Bereich der Plateauwerte unabhängig von d_o (Abb.6.45), was der Theorie von Vetter und Gorn /25/ sowie den Gln.5.10 und 5.11 widerspricht. Experimentell wird die folgende Abhängigkeit der Korrosionsstromdichte i_c von der Vorpassivierung sowie dem Potentialsprung gefunden:

(i_c / A·cm^{-2}, E_p , E_s , E_f / V)

$$i_c = 6 \cdot 10^{-6} \exp(10.25\ (E_p - E_s)) \qquad (6.15)$$

bzw.

$$i_c = 6 \cdot 10^{-6} \exp(10.25\ (E_p - E_f) - 10.25\ (E_s - E_f)) \qquad (6.16)$$

Bei einer $\log(i_c)$ gegen $\Delta E = E_p - E_f$ Auftragung werden bei verschiedenen Schichtdicken d_o ($d_o \sim E_s - E_f$) parallele Geraden erhalten. Entsprechende schichtdickenunabhängige Tafelsteigungen beim Oxidwachstum auf Fe in Boratpuffer wurden von Sato und Cohen /78/ durch ein Platzwechselmodell erklärt.

Der Zusammenhang zwischen i_c und i_l wird im Kap.6.5.4. diskutiert.

Bei dem hier verwendeten potentiostatischen Pulsverfahren wurden die Schichteigenschaften unter Verwendung relativ hoher Ströme von 10 $\mu A/cm^2$ bis 100 mA/cm^2 vermessen. Bei galvanostatischen Messungen werden meist kleinere Ströme von einigen $\mu A/cm^2$ bis zu 100 $\mu A/cm^2$ verwendet /25,26/. Hier wäre zu diskutieren, in wieweit eventuell die Eigenschaften der untersuchten Oxidschichten und damit A_f, B_f, A_c, B_c und E_f vom Ionenstrom durch die Oxidschicht abhängig sein können.

6.5.3. Potentiodynamische Messungen in 0.5 M H_2SO_4

Wie in Abb.5.4 gezeigt, wird im Falle eines feldstärkeabhängigen Wachstumsmechanismus bei konstantem Potentialvorschub ein potentialunabhängiger Oxidbildungsstrom erwartet. Die potentiodynamischen Oxidbildungsbedingungen sind in diesem Fall vergleichbar mit galvanostatischen Experimenten. Abb.6.47 zeigt eine charakteristische potentiodynamische Kurve an Fe in 0.5 M H_2SO_4. Mit der RRDE läßt sich der Gesamtstrom in einen Korrosions- und einen Schichtbildungsanteil auftrennen. Wegen der begrenzten Zeitauflösung der RRDE gelingt das mit ausreichender Genauigkeit bis zu Potentialvorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s. Für höhere Vorschubgeschwindigkeiten (0.1 V/s bis 1 V/s) wurde der maximale Plateauwert des Ringstroms mit dem Wert des Gesamtstroms bei E = 1.4 V korreliert (Abb.6.48). Für Potentiale > 0.95 V wurde eine reine Fe(III)- Korrosion gemessen, für Potentiale < 0.95 V korrodiert potentialabhängig Fe(II) zusammen mit Fe(III) /26,79/. Für Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s bis 100 mV/s wird im Potentialbereich 1 V - 1.5 V ein weitgehend

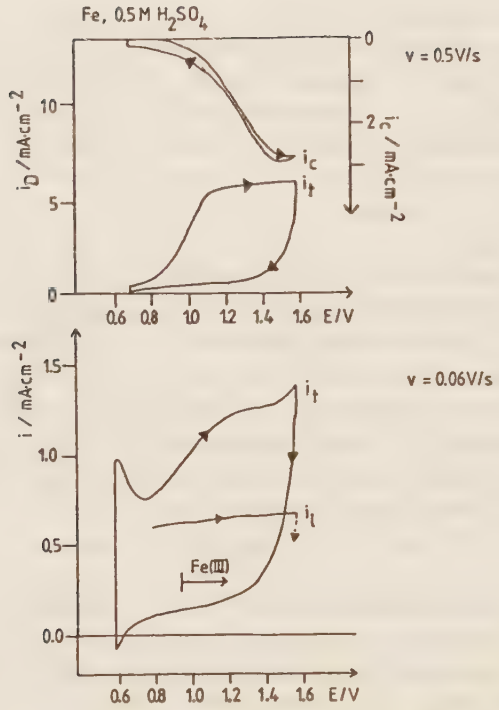


Abb.6.47 Potentiodynamische Stromspannungskurven von Fe in 0.5 M H_2SO_4, für 0.5 V/s und 0.06 V/s, Darstellung der Gesamtstromdichte, für v = 0.06 V/s ist zusätzlich die Schichtbildungsstromdichte eingezeichnet, erhalten durch Subtraktion der mit der RRDE gemessenen Fe(III) Korrosionsstromdichte, für v = 0.5 V/s gibt die Korrosionsstromdichte die begrenzte Zeitauflösung der RRDE wieder.

potentialunabhängiger Schichtbildungsstrom gemessen (Abb.6.47), der Fe(III)- Korrosionstrom steigt mit dem Potential an. Die Abhängigkeit des Gesamtstroms und des Schichtbildungsstroms von der Vorschubgeschwindigkeit bei E(HESS) = 1.4 V zeigt Abb.6.48

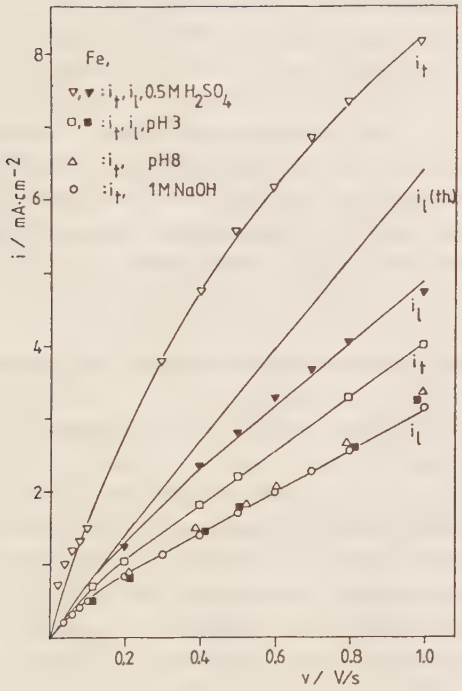


Abb.6.48 Abhängigkeit der Plateauwerte der potentiodynamischen Stromspannungskurven (gemessen bei E(HESS) = 1.4 V) von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v, für verschiedene pH- Werte, die Schichtbildungsladung bei pH 0 und pH 3 wurde durch Subtraktion der mit der RRDE gemessenen Korrosionsstromdichte von der Gesamtstromdichte bestimmt.

für verschiedene pH- Werte. Für pH 3, pH 8 und pH 14 wird ein pH unabhängiger Schichtbildungsstrom gemessen. Der höhere Schichtbildungsstrom in 0.5 M H_2SO_4 kann auf Oberflächenrauhigkeiten oder ein anderes Geschwindigkeitsgesetz zurückgeführt werden. Bei pH 3 und pH 0 wird zusätzlich ein

Korrosionsbeitrag gemessen, der sich in Abb.6.48 aus der Differenz zwischen Gesamtstrom und Schichtbildungsstrom ergibt. Die mit den in 1 M NaOH aus potentiostatischen Transienten ermittelten Werten für A_f und B_f (Tab.6.2) berechnete Abhängigkeit (Kap.5.) der potentiodynamischen Gesamtstromdichte von v gibt nicht quantitativ die experimentellen Werte wieder (Abb.6.48). Hier müßten zusätzliche Annahmen über die Potentialverteilung in der Oxidschicht gemacht werden, die experimentell jedoch nur schwer abzusichern sind.

6.5.4. Zusammenhang zwischen Schichtbildung und Korrosion

Nach dem Modell von Vetter und Gorn /25/ besteht zwischen der Schichtbildungsstromdichte und der instationären Korrosionsstromdichte ein eindeutig funktionaler Zusammenhang, da die Stromdichten Funktionen des gleichen Potentialabfalls $\eta_{2,3}$ an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt sind. Der Zusammenhang wurde von /25/ mit galvanostatischen Messungen (für $i_C < 30\ \mu A/cm^2$) bestimmt und ist in Abb.6.49 dargestellt. Bei einer doppelt logarithmischen Auftragung von i_l gegen i_C wird eine Gerade erhalten, die durch Gl.5.5 beschrieben wird. Die von /25/ bestimmten Konstanten der Gl.5.5. sind in Tab.6.2 angegeben. Mit diesen Konstanten sollte sich auch der Zusammenhang zwischen i_l und i_C bei potentiodynamischen Messungen beschreiben lassen, da prinzipiell zwischen potentiodynamischer und galvanostatischer Oxidbildung kein Unterschied besteht. In Abb.6.49 sind zusätzlich die aus potentiodynamischen Stromspannungskurven erhaltenen Wertepaare eingetragen, die deutlich von dem nach /25/ vorgegebenen Zusammenhang abweichen. Abb.6.47 zeigt, daß für einen nahezu konstanten Schichtbildungsstrom in Abhängigkeit vom Potentialvorschub eine mit dem Potential ansteigende Korrosionsstromdichte erhalten wird, was in Abb.6.49 für verschiedene Potentialvorschubgeschwindigkeiten durch die waagerechten Balken wiedergegeben ist.

Der aus potentiostatischen Transienten an vorpassivierten Proben erhaltene lineare Zusammenhang zwischen i_l und i_C weicht

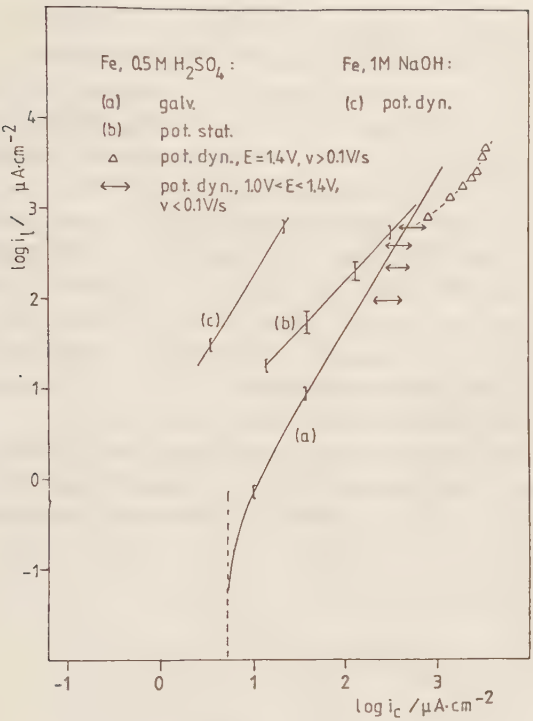


Abb.6.49 Doppelt logarithmische Auftragung der Schichtbildungsstromdichte i_l gegen die Korrosionsstromdichte i_c für Fe in 0.5 M H_2SO_4 und 1 M NaOH, (a) Werte von Vetter und Gorn /25/, 0.5 M H_2SO_4, galvanostatisch, (b) Werte aus Abb.6.45, 0.5 M H_2SO_4, potentiostatisch, zusätzlich potentiodynamisch gemessene Werte, für 10 mV/s < v < 100 mV/s im Bereich 1 V bis 1.6 V, für v > 100 mV/s bei 1.4 V, (c) potentiodynamisch in 1 M NaOH gemessene Werte (aus Abb.6.4).

ebenfalls von der Beziehung nach /25/ ab (Abb.6.49). Der Streubereich ist durch senkrechte Balken angedeutet. Es sei angemerkt, daß die potentiostatisch ermittelten Wertepaare

$\log(i_l)$, $\log(i_c)$ am stärksten bei kleinen Stromdichten von den galvanostatisch bestimmten Werten nach /25/ abweichen, sie dort aber wegen des bis zu einigen Sekunden dauernden Plateauwerts sehr genau bestimmt werden können. Offensichtlich gibt das einfache Modell nach /25/ die experimentellen Zusammenhänge höchstens bei sehr kleinen Stromdichten wieder. Mit den Gln.5.10 und 5.11 ist es möglich, durch Variation der Konstanten A_f und B_f verschiedene $\log(i_l)$-$\log(i_c)$- Geraden zu beschreiben, so z.B. die Daten von /25/ (Tab.6.2) und die aus potentiostatischen Transienten gefundenen Daten (Tab.6.2). Die Konstanten sind jedoch im Gegensatz zur Theorie schichtdickenabhängig, da für eine Korrosionstromdichte verschiedene Schichtbildungsstromdichten existieren (Abb.6.45).

Der Zusammenhang zwischen Schichtbildung und Korrosion an Fe in 0.5 M H_2SO_4 muß also durch eine kompliziertere Theorie erklärt werden, was jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag.

Tabelle 6.2
Parameter zur Beschreibung der Oxidschichtbildung auf Fe (r = 1)

	Gleichung	Parameter	Wert		Bemerkung
(a)	(5.5)	L	$2.7 \cdot 10^{2}$	A/cm^2	Fe, 0.5 M H_2SO_4, Werte nach /25/, galvanostatisch , $i_C < 30\ \mu A/cm^2$
	(5.5)	γ	1.7		
(b)	(5.5)	L	2.8	A/cm^2	Fe, 0.5 M H_2SO_4, Werte aus potentiostatischer Messung (Kap.6.5.), $i_C > 20\ \mu A/cm^2$
	(5.5)	γ	1.1		
(c)	(5.10)	A_f	$3.2 \cdot 10^{-10}$	A/cm^2	wie (a), Anfittung der Gln. 5.10 und 5.11 an die experimentellen Daten nach /25/
	(5.10)	B_f	34	nm/V	
	(5.11)	A_C	$2.6 \cdot 10^{-9}$	A/cm^2	
	(5.11)	B_C	27	nm/V	
(d)	(5.10)	A_f	$3.2 \cdot 10^{-10}$	A/cm^2	wie (b), Anfittung der Gln. 5.10 und 5.11 an die experimentellen Werte; A_f , B_f für Pulse von beliebigen Startpotentialen E_S zu höheren Potentialen; A_C , B_C , für E_S = 1.28 V
	(5.10)	B_f	34	nm/V	
	(5.11)	A_C	$1.5 \cdot 10^{-10}$	A/cm^2	
	(5.11)	B_C	34	nm/V	
(e)	(5.10)	A_f	$6.3 \cdot 10^{-11}$	A/cm^2	Fe, 1 M NaOH, erhalten aus Abb.6.28
	(5.10)	B_f	38	nm/V	
(f)	(5.10), (5.11)	E_f	0.17	V(HESS)	Bildungspotential für Fe(III)- Oxid in 1 M NaOH und 0.5 M H_2SO_4 pH- Abhängigkeit: 59 mV/pH

(g) $K(Fe(III)) = 0.32\ nm\ cm^2/mC$ Umrechnungsfaktor zwischen XPS- Schichtdicke (Fe_2O_3) und Schichtbildungsladung

7. Passivschichten auf Chrom in 0.5 M H_2SO_4

7.1. Einleitung

Die Passivität von Cr ist schon häufig untersucht worden. Einen zusammenfassenden Überblick gibt /80/. Insbesondere liegen einige detailierte ellipsometrische Untersuchungen in Verbindung mit elektrochemischen Messungen an passivem Cr vor. Die meisten Untersuchungen in der Literatur wurden in saurer Lösung durchgeführt, da hier die Oberfläche leicht durch Aktivieren gereinigt werden kann. Weiterhin liegt die technische Bedeutung des Chroms in der Verwendung als wichtiger Legierungsbestandteil von rostfreiem Stahl und als galvanischer Überzug auf verschiedenen Metallen in seiner Korrosionsfestigkeit in saurer Lösung. Über das Verhalten von Cr im aktiven und transpassiven Bereich geben /81-89,91/ einen guten Überblick. UHV- (insbesondere XPS-) Untersuchungen an pasivem Cr bei langen Oxidationszeiten (z.B. 1h) wurden von /90/ durchgeführt, die Proben wurden jedoch durch die Luft ins UHV transferiert.

Eine systematische Verknüpfung von XPS- und elektrochemischen Untersuchungen über einen größeren Zeit- und Potentialbereich ist bisher noch nicht beschrieben worden und soll in diesem Kapitel vorgestellt werden. Insbesondere konnte innerhalb dieser Arbeit durch die Verwendung der Transferzelle eine Nachoxidation durch Luftsauerstoff vermieden werden, so daß kurze Oxidationszeiten (> 1ms) und negative Potentiale untersucht werden konnten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Resultate der relativ umfangreichen Untersuchungen über die Passivschicht auf Cr im sauren Elektrolyten passen gut in das durch die Literatur vorgegebene Bild. Auf entsprechende Literaturstellen, in denen mit anderen Meßmethoden vergleichbare Aussagen wie bei den Untersuchungen dieser Arbeit erhalten wurden, wird jeweils an entsprechenden Stellen hingewiesen.

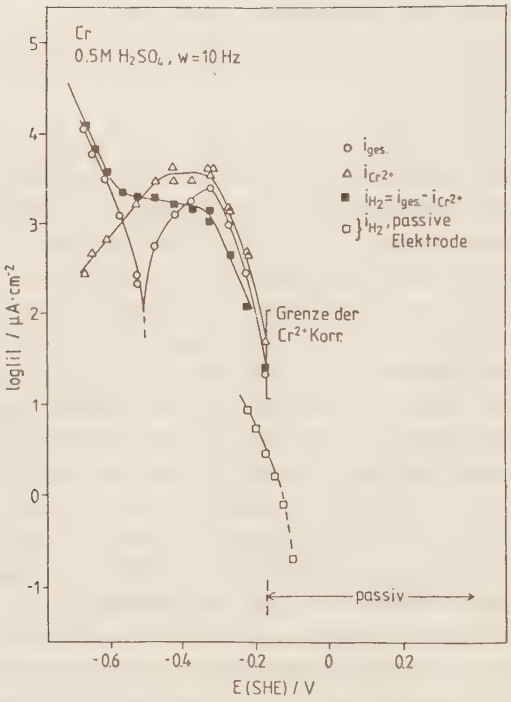


Abb.7.1 Stationäre Strom- Spannungskurve in 0.5 M H_2SO_4 im Bereich der aktiven Auflösung, i_+ = Gesamtstromdichte, $i_{Cr^{2+}}$ = Korrosionsstromdichte von Cr(II), i_{H_2} = Wasserstoffentwicklung an der passiven sowie an der aktiven Cr- Elektrode.

7.2. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an 99.99 %- igem Chrom durchgeführt. Für die XPS- Untersuchungen wurden 1 cm^2 große und 0.3 cm dicke Cr- Scheiben verwendet, die auf einen Probenträger mit

einem Stecknadelkopf großen Tropfen Epoxidharz aufgeklebt waren. Durch die geringe Menge des Klebers war ein metallischer Kontakt mit dem Probenträger gewährleistet. Der Bau der Scheiben- und Ringscheibenelektroden ist in Kap. 2.2 beschrieben. Die Probenpräparation in der elektrochemischen Transferzelle ist in Kap. 2.8 beschrieben. Alle elektrochemischen Daten wurden mit dem Rauhigkeitsfaktor r = 1 ausgewertet. Die RRD- Elektroden wurden mit 600 min^{-1} rotiert. Alle im Passivbereich gemessenen Ströme und Ladungen waren unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit.

7.3. Elektrodenvorbehandlung

Auf Chromelektroden vorhandene Oxidschichten, die durch vorangegangene Passivierungsexperimente oder durch mechanisches Polieren der Elektroden entstanden sind, können elektrochemisch im Potentialbereich der aktiven Auflösung bei E < -0.4V oder in Verbindung mit der UHV- Anordnung durch Sputtern entfernt werden. Für RRDE- Experimente wurden die Elektroden durch Aktivierung gereinigt.

Zum besseren Verständnis der Probenvorbehandlung durch Aktivierung ist die stationäre Gesamtstromspannungskurve sowie die partielle Stromdichte der Cr(II)- Auflösung von Cr in 0.5 M H_2SO_4 in Abb.7.1 dargestellt. Die Gesamtstromspannungskurve in Abhängigkeit vom Potential stimmt bis auf einen Rauhigkeitsfaktor (< 2) mit den Literaturdaten überein /80-83,91/. Das gleiche gilt für die Cr(II)- Korrosion im aktiven Bereich, die durch Oxidation des Cr(II) zu löslichem Cr(III) an Glaskohleringen bestimmt wurde. Bei den Messungen dieser Arbeit ist die Cr(II)- Korrosionsstromdichte i_C (CrII) im Potentialbereich -0.4V bis -0.2V höher als die Gesamtstromdichte i_f. Das kann durch die zusätzliche Bildung von Wasserstoff erklärt werden. In anderen Literaturstellen /82/ wird mit der RRDE- Technik eine positive Differenz $i_f - i_C$ (CrII) gefunden und durch Postulierung einer nicht nachweisbaren Cr(III)- Korrosion erklärt. Eine genaue Interpretation von RRDE- Messungen in diesem Potentialbereich ist jedoch kaum möglich, da der Gesamtstrom und der Cr(II)-

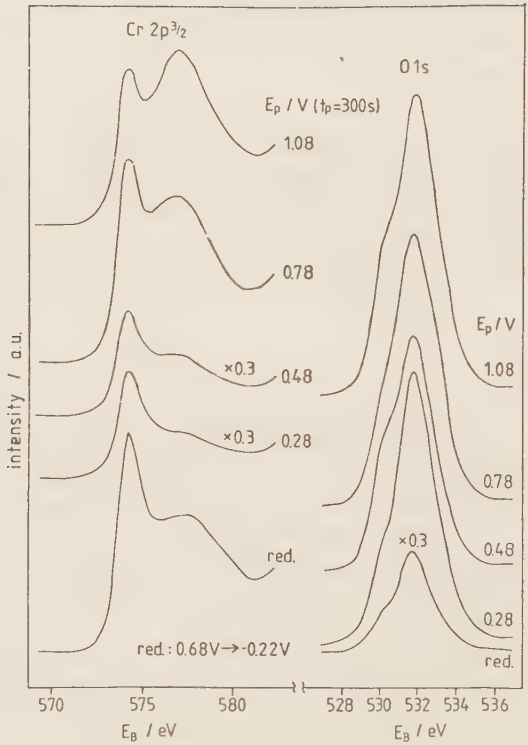


Abb.7.2 Cr2p3/2-Signale und entsprechende O1s- Peaks von 300 s lang bei den angegebenen Potentialen in 0.5 M H_2SO_4 passivierten Cr- Elektroden.

Korrosionsstrom fast gleich groß sind und die Differenz dieser beiden Ströme in hohem Maße von der Genauigkeit des Übertragungsfaktors abhängt. Zusätzlich hat das Ringmaterial auf den Oxidationsprozeß des Cr(II) einen Einfluß /12,83/. Durch eine detailierte chemische Analyse der Lösung nach genügend langer Aktivierung konnte im Aktivbereich keine Bildung von löslichem Cr(III) gefunden werden /83/.

Die Untersuchungen von elektrochemischen Passivierungstransienten können nicht von einer vollständig oxidfreien Elektrode ausgehen. Die Auflösung von Cr(II) während der Aktivierung und seine

Aufoxidation vor der Elektrode nach einem Puls in den Passivbereich machen eine genaue Interpretation der anodischen Stromdichte eines Passivierungstransienten unmöglich. Startet man von sehr negativen Potentialen (E < -0.4V) mit kleinen Cr(II)-Auflösungsstromdichten, so erschwert die Bildung von Wasserstoff und seine anschließende Oxidation die Interpretation der Transienten. Es wurde deshalb für die elektrochemischen RRDE-Experimente die folgende Vorbehandlung gewählt: Die mechanisch mit Diamandspray bis 1 µm polierten Proben wurden einige 10 s bei -0.6 V reduziert und anschließend einige Sekunden potentiostatisch bei -0.4 V mit einem anodischen Strom entsprechend Abb.7.1 aktiviert, um Wasserstoff, Verunreinigungen und anhaftende Oxidschichtreste zu entfernen. Anschließend wurden sie ca. 30 s bei -0.12 V vorpassiert, wobei lösliches Cr(II) in den Elektrolyten abdiffundieren konnte. In dem Fall, daß bei -0.4 V der anodische Strom entsprechend Abb.7.1 nicht erreicht wurde, wurde die kathodische Reduktion bei -0.6 V wiederholt. Die Auflösung bei -0.4 V wurde möglichst kurz gehalten (< 20s), um eine Oberflächenaufrauhung durch Cr(II)- Korrosion weitgehend zu vermeiden. Nach dieser Vorbehandlung war die Reproduzierbarkeit anodischer Transienten unter gleichen Bedingungen besser als 20 %. Weiterhin besaßen so vorbehandelte Proben für Potentiale > -0.12 V und Zeiten > 1 ms die gleichen XPS- Oxidschichtdicken wie oxidfrei gesputterte Proben, die nach Überführung in die Transferzelle direkt in den Elektrolyten eingetaucht wurden. Die Anfangsoxidschichtdicke der durch Aktivierung vorbehandelten Proben bei E = -0.12 V wurde mit XPS zu 0.3 bis 0.5 nm bestimmt.

7.4. XPS- Untersuchungen

Im Gegensatz zum Fe bildet Cr in 0.5 M H_2SO_4 stabile Passivschichten, die sich auch bei Verlust der Potentialkontrolle nach Abschalten der Gegenelektrode oder beim Spülen der Oberfläche durch Selbstaktivierung nicht ablösen. Die Untersuchungen wurden im Passivbereich (-0.12V bis 1.1 V) durchgeführt. Im Bereich der aktiven (E < -0.2 V) und der

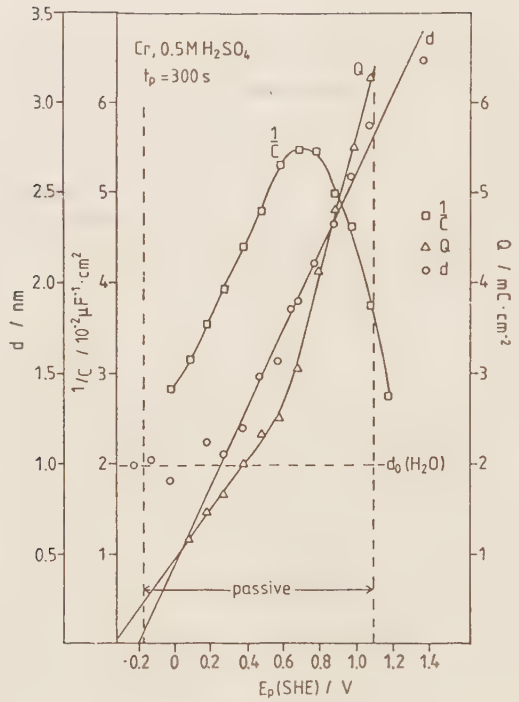


Abb.7.3 XPS- Schichtdicke d, anodische Gesamtladung Q und reziproke Kapazität 1/C in Abhängigkeit vom Passivierungspotential E_p (t_p = 300 s) in 0.5 M H_2SO_4. Bei Kontakt einer oxidfrei gesputterten Cr- Elektrode mit Ar gespültem Wasser wird die Oxidschichtdicke d_o (H_2O) gebildet.

transpassiven (E > 1.1 V) Auflösung werden lösliche Cr(II) und Cr(VI) Spezies gebildet /83,84/, die durch das anschließende Spülen mit Wasser entfernt werden. Die in der Literatur beschriebene Dünnung der Passivschicht im transpassiven Bereich /84-87/ kann mit der hier verwendeten XPS- Technik nicht untersucht werden, da nach Herausziehen der Elektrode aus dem Elektrolyten anhaftendes $Cr_2O_7^{2-}$ die Oberfläche wieder

aufoxidieren kann.

Das Cr2p3/2- XPS- Signal setzt sich aus einem metallischen und einem oxidischen Anteil zusammen (Abb.7.2). Die chemische Verschiebung beträgt 3.0 eV. Die Änderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von Oxidations- oder Reduktions-Potentialen war kleiner als 0.5 eV, so daß keine direkte Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung und einer definierten Oxidationsstufe des Chroms möglich war. Hinsichtlich der elektrochemischen Messungen müssen jedoch Spezies mit höheren und niedrigeren Oxidationsstufen als Cr(III) in der Passivschicht postuliert werden. Die Untersuchungen von Cr-Verbindungen bekannter Stöchiometrie in /92/ ergaben einen linearen Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Oxidationsstufe. Abb.7.2 zeigt qualitativ die Zunahme der Intensität des O1s und des oxidischen Cr2p3/2- Signals und die damit verbundene Abnahme des metallischen Cr2p3/2- Signals mit steigendem Oxidationspotential und steigender Oxidschichtdicke.

Die Cr- XPS- Signale wurden entsprechend Kap.4., Tab.4.2 ausgewertet. Das oxidische Cr2p3/2- Signal wurde als ein Peak in Abhängigkeit vom Oxidationspotential mit leicht variierenden Parametern für Peakbreite und asymetrischen Anteil angefittet, um so die beste Anpassung an das experimentelle Signal zu erhalten. Für das metallische Signal wurden die Parameter aus Tab.4.2 verwendet. Zur Berechnung der Oxidschichtdicken wurde als Oberflächenmodell entsprechend Gl.7.1 eine homogene Cr_2O_3-Schicht angenommen. Die Parameter zur Schichtdickenauswertung sind in Tab.7.1 angegeben.

$$I(Cr(ox))/I(Cr(0)) = R4\ \{\exp[d/\lambda(Cr(ox))] - 1) \qquad (7.1)$$

$$\text{mit } R4 = D(Cr(ox))\cdot\lambda(Cr(ox))/\ D(Cr(0))\cdot\lambda(Cr(0))$$

Tabelle 7.1:
Liste der Parameter zur Berechnung der XPS- Schichtdicken auf Cr.

$I(Cr(0))$, $I(Cr(ox))$ = Cr2p3/2 XPS- Intensitäten des metallischen und oxidischen Cr-Peaks

$D(Cr(0))$, $D(Cr(ox))$ = Atomdichten von Cr und Cr_2O_3 /58/, $D(Cr(0)) = 0.14$ mol/cm^3, $D(Cr(ox)) = 0.069$ mol/cm^3

$\lambda(Cr(0))$, $\lambda(Cr(ox))$ = mittlere freie Weglängen der Photoelektronen im Metall und in der Oxidschicht, berechnet nach /59/, $\lambda(Cr(0)) = 1.6$ nm, $\lambda(Cr(ox)) = 2.9$ nm,

Bindungsenergien:

Metallisches Cr, Cr2p3/2: 574.3 eV
Passivoxid, Cr2p3/2: 577.5 $\pm$ 0.25 eV,
O Oxid, O1s: 530.5 eV
O Hydroxid, O1s: 532.0 eV

Photoionisationsquerschnitte /60,61/ : $\sigma(Cr2p3/2) = 8.97$
$\sigma(O1s) = 3.61$

Abb.7.3 zeigt die nach Gl.7.1 berechneten Oxidschichtdicken in Abhängigkeit vom Pasivierungspotential für eine Passivierungszeit t_p = 300 s. Die Oxidschichtdicke steigt linear mit dem Passivierungspotential E_p an. Die kleinste meßbare Schichtdicke von 1 nm ensteht durch Wasserzersetzung auf einer oxidfrei gesputterten Cr- Oberfläche. Die Extrapolation der Schichtdickengerade auf d(XPS) = 0 nm schneidet die Potentialachse bei -0.2 V. Ungefähr der gleiche Schnittpunkt wird bei Extrapolation der anodischen Ladung Q von Passivierungstransienten an voraktivierten Cr- Proben erhalten.

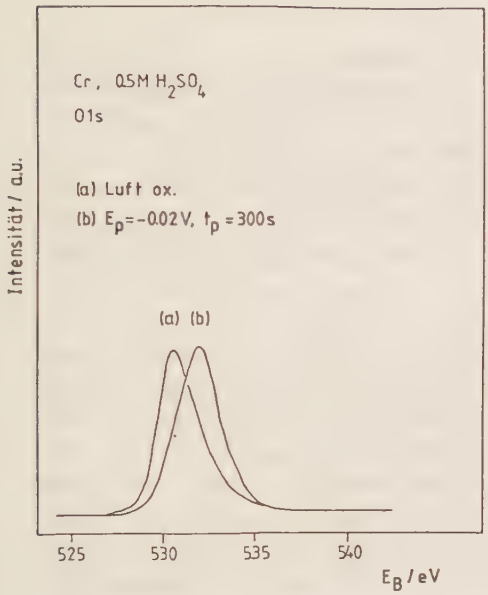


Abb.7.4 O1s- Peaks von luftoxidierten (20° C, 5 min) und bei E_p = -0.02 V 300 s lang in 0.5 M H_2SO_4 passivierten Cr- Proben.

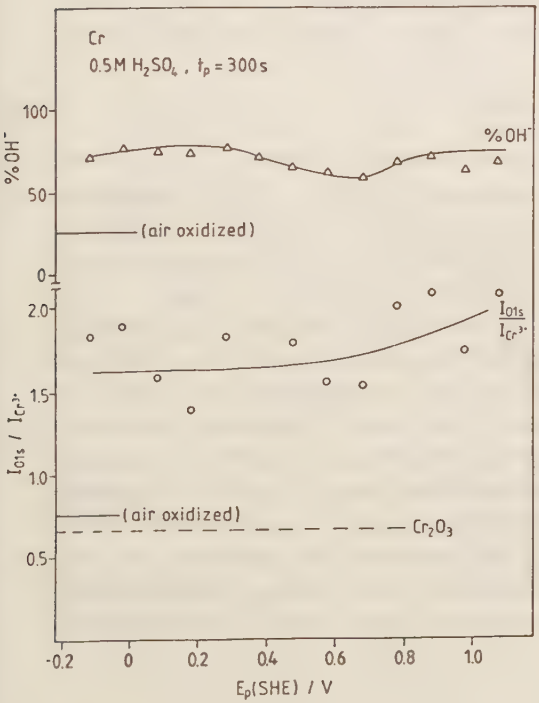


Abb.7.5 Oberer Teil: Hydroxidanteil der Passivschicht; unterer Teil: Verhältnis der Intensitäten des O1s und des oxidischen Cr2p3/2- Signals in Abhängigkeit vom Passivierungspotential, Passivierungszeit t_p = 300 s in 0.5 M H_2SO_4. (---): Theoretisches Verhältnis für Cr_2O_3 unter Verwendung der Photoionisationsquerschnitte aus Tab. 7.1, zusätzlich Verhältnis für eine luftoxidierte Probe (20° C, 5 min).

Bei -0.2 V hört die Bildung von löslichem Cr(II) auf (Abb.7.1) und die Elektrode wird passiv. Die Steigung der Oxidschichtdicke in Abb.7.3 und der Schnittpunkt mit der Potentialachse bei d(XPS) = 0 hängt von der angenommenen Dichte des Oxides und der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen ab. Mit den in Tab.7.1 angegebenen Werten konnten, wie im Folgenden gezeigt, die XPS- Schichtdicken quantitativ mit den elektrochemischen Daten korreliert werden.

Die reziproke Elektrodenkapazität 1/C in Abb.7.3 steigt linear mit dem Potential und damit auch mit der Oxidschichtdicke bis 0.6 V an. Für E > 0.6 V fällt 1/C mit dem Potential, während die XPS-Schichtdicke weiterhin mit unveränderter Steigung zunimmt. Bei 0.6 V ändert sich ebenfalls der Anstieg der anodischen Gesamtladung Q mit dem Potential, er wird für E > 0.6 V steiler. Dieser Vergleich weist darauf hin, daß bei E > 0.6 V höher oxidierte Cr- Spezies wie Cr(IV) und Cr(VI) gebildet und in die Schicht eingebaut werden. Dadurch ändern sich die elektronischen Eigenschaften der Schicht und folglich auch die Dielektrizitätskonstante.

Das O1s- Signal setzt sich aus einem hydroxidischen, oxidischen, Sulfat- und Wasseranteil zusammen (Abb.7.2). Ein schwaches Schwefel S1s- Signal zeigt einen Anteil von ca. 10 % Sulfat an (unter Annahme einer homogenen Verteilung). Dieser Sulfatanteil ist wahrscheinlich in der Passivschicht eingebaut, da er nicht abgewaschen werden kann. Die Passivschichten auf Cr enthalten wesentlich mehr Wasser oder Hydroxid, als äquivalente Schichten auf Eisen. Die Entwässerung der Cr- Oxidschichten im Vakuum ist ein sehr langsamer Prozeß, das O1s- Signal veränderte sich auch nach 15 min Aufenthalt der Proben im UHV nicht wesentlich. Der Druck in der Analysenkammer war auch nach ca. 10 min noch einige 10^{-7} mbar (bei den Untersuchungen am Fe nahm der Druck wesentlich schneller ab). Das Abdampfen von Wasser von der Probenoberfläche wurde qualitativ mit der Restgasanalyse verfolgt. Die O1s- Spektren wurden meistens nach 5 min Aufenthalt

der Proben im UHV aufgenommen. Das O1s Signal setzt sich aus zwei Peaks bei E_B = 530.5 eV und 532.0 eV (Tab.7.1) zusammen. In trockener Luft oxidierte Cr- Proben zeigen nur einen Peak bei 530.5 eV, der einer O^{2-} - Spezies zugeordnet werden kann (Abb.7.4). Die O1s- Signale von Proben mit dünnen Passivschichten (gebildet bei E_p < 0.2 V in 0.5 M H_2SO_4) bestehen im Wesentlichen aus dem Peak mit der Bindungsenergie E_B = 532.0 eV, welcher den Spezies Wasser, OH^-, und Sulfat zugeordnet werden muß und hier vereinfacht als OH^- - Anteil angesehen wird (Abb.7.4). Die Zusammensetzung der Passivschicht entsprechend Abb.7.5 wurde mit der Annahme einer homogenen Verteilung der OH^- - Spezies in der Schicht berechnet. Eine lokale Verteilung von O^{2-} im Inneren der Passivschicht und OH^-, Wasser und Sulfat in den äußeren Bereichen ist jedoch wahrscheinlicher. Wegen fehlender sicherer experimenteller Daten wurde eine homogene Schicht angenommen. Alle weiteren Details der XPS-Untersuchungen werden in den folgenden Kapiteln im engen Zusammenhang mit den elektrochemischen Messungen diskutiert.

7.5. Elektrochemische Untersuchungen und Vergleich mit den XPS- Daten

Die Abbn.7.6 und 7.7 zeigen die Zunahme der anodischen Ladung mit dem Potential in verschiedenen Zeitbereichen für Transienten startend bei -0.12 V zu den angegebenen Potentialen E_p. Für kurze Zeiten < 1 ms hat zusätzlich zur Oxidbildungsladung die kapazitive Umladung einen großen Beitrag an der Gesamtladung. Die Zunahme der Ladung im Bereich 1 bis 10 ms zeigt zwei lineare Bereiche, die Steigung ändert sich bei 0.6 V, wo auch die Elektrodenkapazität eine Änderung der Passivfilm- Eigenschaften anzeigt. Die Ladungszunahme für größere Zeitintervalle zeigt ein Plateau, welches nach dem Hochfeld- Wachstumsgesetz nicht erwartet wird (vergl. Abb.5.2). Dieses Plateau kann im Vergleich mit den Untersuchungen an Fe in 1 M NaOH (Kap.6.2.) durch die Aufoxidation einer niederstöchiometrischen Komponente wie Cr(II) zu Cr(III) erklärt werden. Für tiefere Potentiale wird das

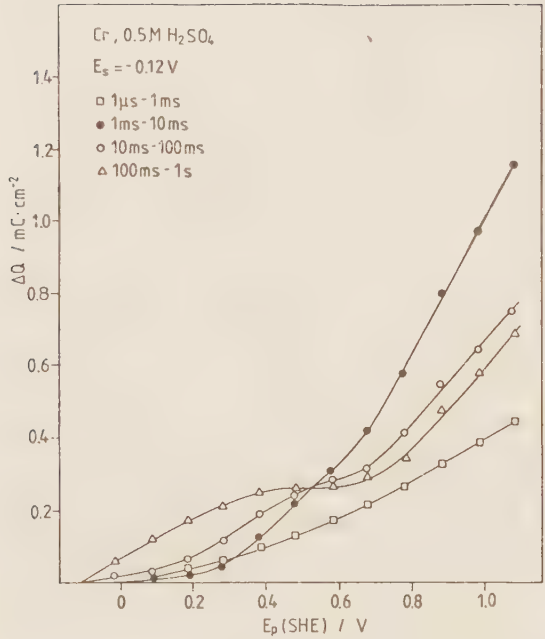


Abb.7.6 Zunahme der anodischen Gesamtladung für verschiedene Zeitintervalle während der potentiostatischen Oxidation bei E_p.

Potential zu längeren Zeiten hin verschoben. Eine genaue XPS-Untersuchung dieses Prozesses ist für Cr wegen der fehlenden Änderung der chemischen Verschiebung mit dem Potential nicht möglich. Abb.7.7 zeigt die Zunahme der anodischen Gesamtladung für längere Zeitbereiche, in denen die Stromdichte, aufgetragen in doppelt logarithmischer Darstellung gegen die Zeit, linear abfällt (Abb.7.18). In Abb.7.7 wurden ca. 100 verschiedene Transienten mit unterschiedlichen E_s und E_p - Kombinationen ausgewertet. Die Balken geben den Streubereich der Daten wieder. Entsprechend dem Hochfeldmechanismus ist die Zunahme der Ladungsmenge in dem betrachteten Zeitintervall unabhängig von den Vorpassivierungsbedingungen. Ladungen, die bei tiefen Potentialen E_p < 0.1 V und Zeiten > 10 s gemessen wurden, zeigen, wie angedeutet, eine erhöhte Streuung, was als Folge schlechterer

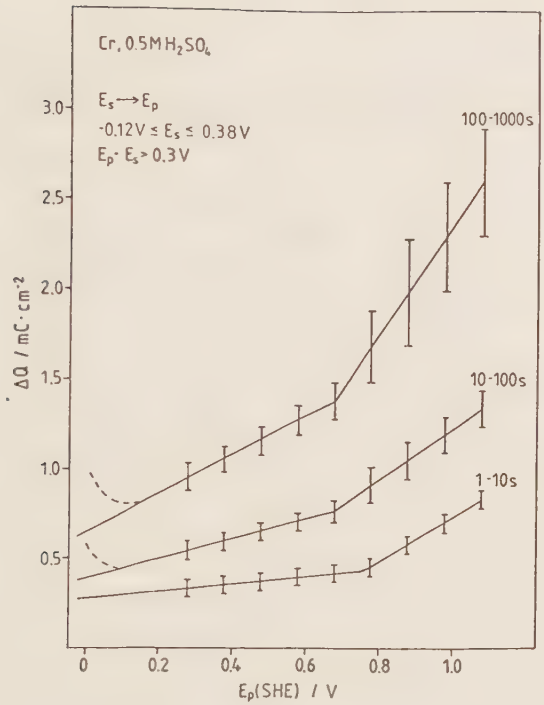


Abb.7.7 Zunahme der anodischen Gesamtladung für verschiedene Zeitintervalle während der potentiostatischen Oxidation bei E_p, die Startpotentiale E_s liegen in dem angegebenen Bereich, die Werte für ca. 100 Transienten liegen innerhalb der Balken, (---) deutet eine erhöhte Streuung der Werte bei tiefen Potentialen an.

Passivierungseigenschaften des in diesem Potentialbereich gebildeten Passivfilms gedeutet werden kann. Nach dem Hochfeldmechanismus (Gl.5.10) wird eine lineare Beziehung zwischen ΔQ und E_p für verschiedene Zeitintervalle erwartet (Abb.5.2). Für Cr werden zwei lineare Bereiche mit einer Änderung der Steigung bei 0.7 V beobachtet, die mit einer Änderung der Stöchiometrie und damit auch der Dielektrizitätskonstanten und

der Wachstumskinetik erklärt werden können. Die XPS-Oxidschichtdicke wächst für gleiche Passivierungszeiten in Abhängigkeit vom Potential mit gleicher Steigung auch für Potentiale > 0.7 V weiter (Abb.7.3).

Die Zeitabhängigkeit des Oxidschichtdicken- Wachstums ist auch nach XPS- Messungen unabhängig von den Vorpassivierungsbedingungen (Abb.7.8). Die mit XPS bestimmte Oxidschichtdicke wächst linear mit log(t). Ebenfalls nimmt die reziproke Kapazität linear mit log(t) zu. Die Zunahme der entsprechenden Gesamtladung ergibt in der logarithmischen Darstellung keine Gerade. Das kann, wie im Folgenden gezeigt, durch Korrosionsbeiträge erklärt werden. Abb.7.9 zeigt die Zunahme der XPS- Schichtdicke von bei E_p = 0.28 V 300 s lang vorpassivierten Proben für verschiedene Passivierungspotentiale E_p in Abhängigkeit von log(t). Gleiche Schichtdicken für t > 0.1 s werden auch für oxidfrei gesputterte Proben erhalten, die potentiostatisch bei den gleichen Potentialen in den Elektrolyten eingetaucht wurden. Die reziprok logarithmische Darstellung der Daten aus Abb.7.9 ist in Abb.7.10 gezeigt und ergibt ebenfalls einen linearen Zusammenhang. Die Abhängigkeit der Geradensteigungen aus Abb.7.10 von E_p entspricht jedoch nicht dem reziprok logarithmischen Wachstumsgesetz (Kap.5., Abb.5.3).

1/C steigt linear mit log(t) für alle Passivierungspotentiale bis E_p = 0.88 V /93/ (Abb.7.11). Eine Auftragung der reziproken Kapazität gegen die XPS- Schichtdicke für unterschiedliche Zeiten und Potentiale <0.6 V ergibt entsprechend einem einfachen Kondensatormodell eine lineare Beziehung (Abb.7.12). Aus der Steigung erhält man eine Dielektrizitätskonstante von 54 und durch Extrapolation auf d(XPS) = 0 aus dem Schnittpunkt mit der 1/C- Achse eine Helmholtzkapazität von C_H = 56 $\mu F/cm^2$. Die Kapazität kann also im Potentialbereich von 0 bis 0.6 V und für Zeiten von 1 bis 1000 s durch ein einfaches Kondensatormodell beschrieben werden und ist so ein in-situ Maß für die Oxidschichtdicke. Die Potentialabhängigkeit von 1/C für verschiedene Zeiten t > 1 s (Abb.7.13) ergibt Geraden, die nach Extrapolation auf $1/C_H$ die Potentialachse im Potentialbereich

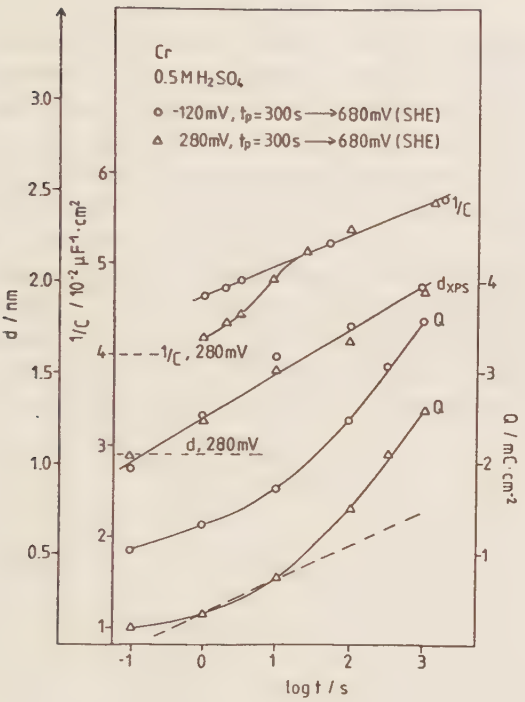


Abb.7.8 Anstieg der anodischen Ladung Q, der reziproken Kapazität 1/C und der XPS- Schichtdicke d mit log(t) während der potentiostatischen Oxidation bei E_p = 0.68 V, startend mit verschiedenen Anfangsschichtdicken, die bei -0.12 V und 0.28 V (t_p = 300s) gebildet wurden.

der beginnenden Passivierung schneiden. Eine entsprechende Auftragung der XPS- Schichtdicke d ergibt für t > 100 s einen Schnittpunkt mit der Potentialachse beim Passivierungspotential E_p = -0.2 V für d = 0. Für kürzere Zeiten ergibt die Extrapolation von d beim Passivierungspotential E_p = -0.2 V eine Schichtdicke von 0.3 - 0.5 nm. Diese Schicht beeinflußt nicht die Kapazität (Abb.7.12) und kann entsprechend /94-97/ als eine 1 bis 2 Monolagen dicke Cr(II)- Oxid- oder Cr(II)- Hydroxid- oder Cr-

Hydridschicht gedeutet werden. Eine solche Vorpassivschicht, äquivalent zu 0.5 - 0.8 mC/cm^2, im Bereich des Passivierungspotentials (-0.2 V < E < -0.1 V) muß auch nach Analyse der anodischen Transienten, startend bei diesem Potential, postuliert werden. Eine Extrapolation der ΔQ- Werte aus Abb.7.6 für das Zeitintervall t = 1 ms bis 10 ms und E < 0.7 V schneidet E = -0.2 V bei Q = -0.5 mC/cm^2, ein Wert, welcher der Vorpassivierungsschicht zugeordnet werden kann. Mit steigendem Potential wird die Schicht zu Cr(III) oxidiert. Die Existenz einer Duplex- Hydroxidschicht mit Cr(II) im inneren und Cr(III) im äußeren Bereich der Passivschicht wurde aus thermodynamischen Betrachtungen bereits in /96/ postuliert.

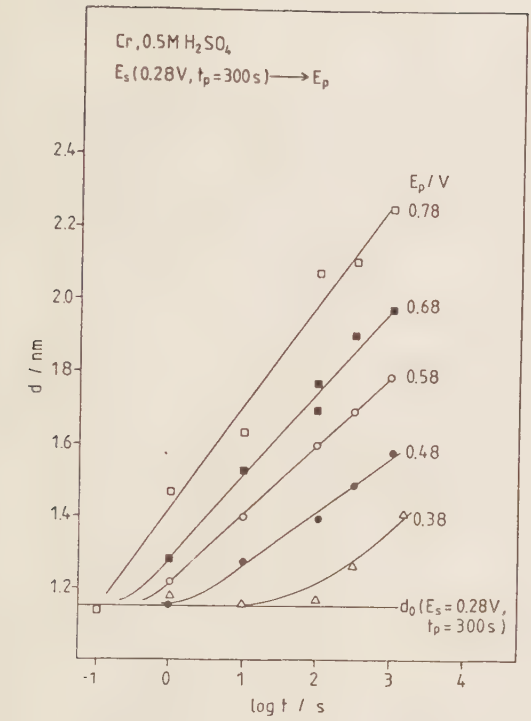


Abb.7.9 Anstieg der XPS- Schichtdicke mit log(t) während der potentiostatischen Oxidation bei den angegebenen Potentialen, startend mit einer vorpassivierten Probe (E_S = 0.28 V, t_p = 300 s).

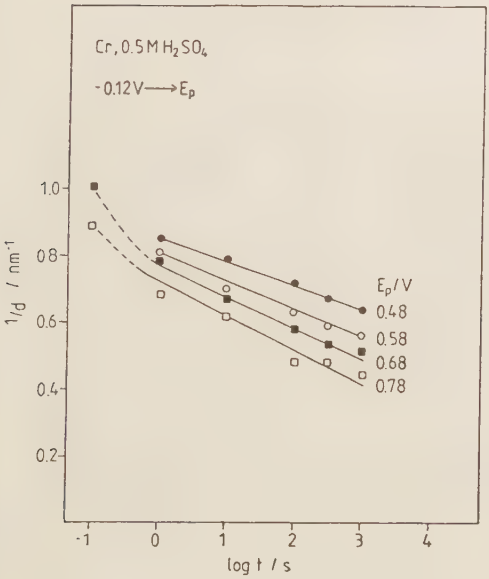


Abb.7.10 Reziproke Schichtdicken der Abb.7.9, aufgetragen gegen log(t).

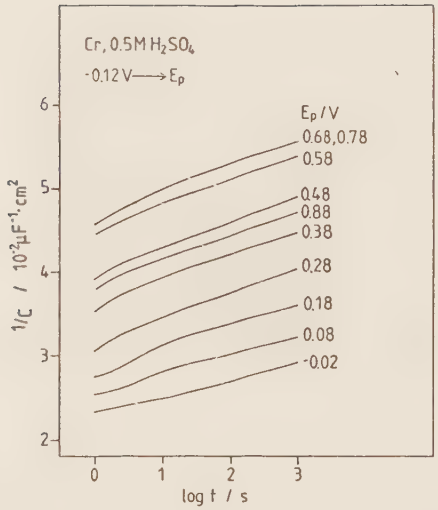


Abb.7.11 Reziproke Kapazität, aufgetragen gegen log(t), für verschiedene Passivierungspotentiale E_p.

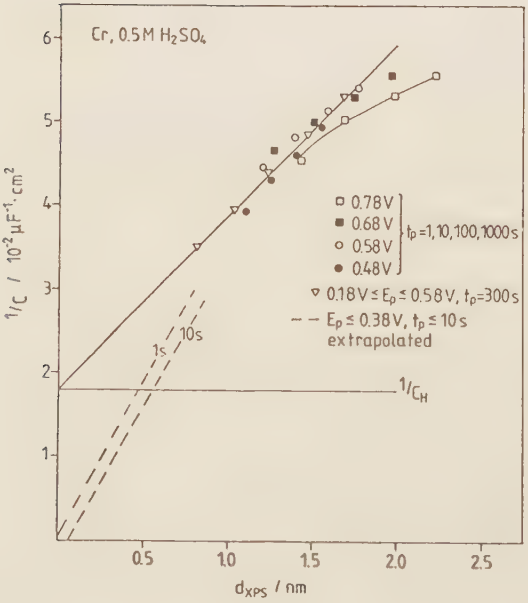


Abb.7.12 Zusammenhang zwischen der reziproken Kapazität und der XPS-Schichtdicke d für verschiedene Potentiale und Zeiten (wie angegeben), (---) aus der Extrapolation von d und 1/C auf tiefe Potentiale, wie in Abb.7.13 gezeigt.

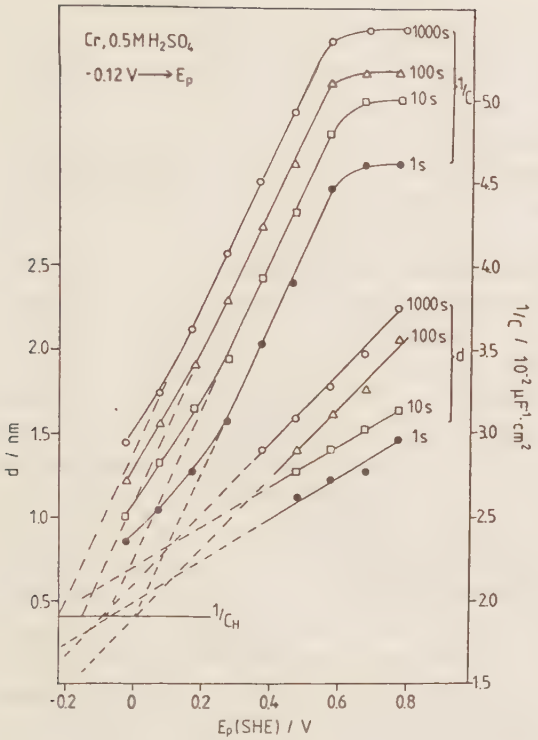


Abb.7.13 Abhängigkeit der reziproken Kapazität und der XPS- Schichtdicke vom Passivierungspotential für verschiedene Passivierungszeiten.

Zur Interpretation der Passivierungstransienten ist eine Unterteilung des anodischen Gesamtstroms i_+ in einen Schichtbildungsstrom i_l und einen Korrosionsstrom i_c notwendig. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurde ein Cr(III)- Nachweis in saurer Lösung entwickelt (siehe Anhang und /12/). Durch Anwendung einer Doppelringscheibenelektrode mit Glaskohleringen kann an der Scheibe in Lösung gehendes Cr(III) an einem inneren Ring im Bereich der Wasserstoffentwicklung zu Cr(II) reduziert werden und anschließend durch Aufoxidation zu Cr(III) an einem äußeren Ring nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze liegt bei einer Cr(III)-Korrosionsstromdichte von ca. 5 - 10 $\mu A/cm^2$ /12/. Wegen der notwendigen hydrodynamischen Modulation zur Steigerung der Empfindlichkeit ist die Zeitauflösung auf 1 s begrenzt. Bei

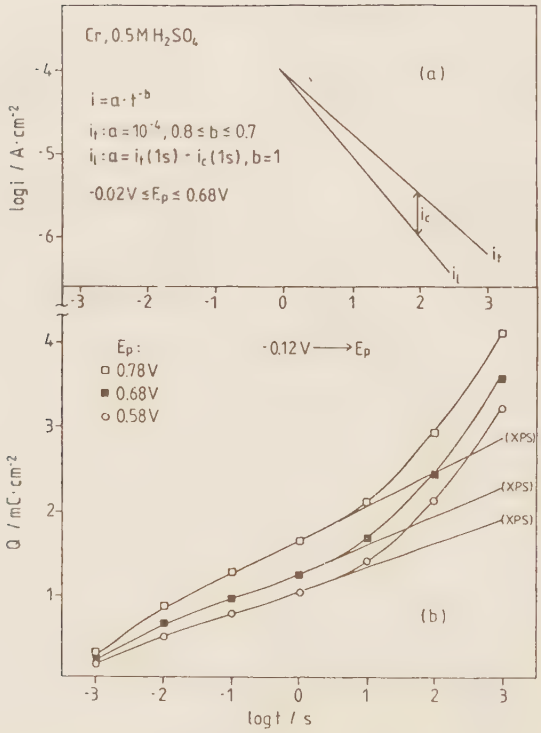


Abb.7.14 (a): Doppelt logarithmische Darstellung der Gesamtstromdichte i_f und der Schichtbildungsstromdichte i_l gegen die Zeit. (b): Zeitabhängigkeit der anodischen Gesamtladung für verschiedene Passivierungspotentiale, für t > 1 s ist die aus den XPS-Daten mit 1 mC/cm^2 = 0.7 nm berechnete Schichtbildungsladung mit eingezeichnet.

schnellen potentiodynamischen Oxidationen (0.1 - 1 V/s) wurde kein lösliches Cr(III) gefunden obwohl der Gesamtstrom einige Sekunden im Bereich von 1 mA/cm^2 war. Es kann daraus geschlossen

werden, daß auch unter stark instationären Bedingungen (i_f > 100 $\mu A/cm^2$) die Korrosionsstromdichte in 0.5 M H_2SO_4 kleiner als 10 $\mu A/cm^2$ und damit kleiner als 10 % der Gesamtstromdichte ist. Diese Information ist notwendig, um indirekt über einen Vergleich von elektrochemischen und XPS- Messungen Aussagen über die Korrosionstromdichte bei langen Zeiten machen zu können. Wie bereits in Abb.7.8 gezeigt, nimmt die XPS- Schichtdicke und die entsprechende reziproke Kapazität für den Zeitbereich 1s - 1000 s linear mit log(t) zu, während die anodische Gesamtladung Q in der gleichen Auftragung keine Gerade ergibt. Diese Tatsache muß durch den Beitrag einer Cr(III)- Korrosion bei langen Zeiten zur Gesamtladung erklärt werden. Die Differentiation der XPS-Schichtdicke und damit der Oxidbildungsladung nach der Zeit ergibt den Oxidbildungsstrom i_l. Eine doppelt logarithmische Auftragung des Oxidbildungsstroms gegen die Zeit ergibt eine Gerade mit der Steigung -1. Die Bestimmung der Oxidbildungsstromdichte aus XPS- Messungen beinhaltet viele systematische Unsicherheiten, so daß Angaben über absolute Werte von i_l unsicher sind. Der Zusammenhang zwischen i_f, i_c und i_l kann jedoch durch folgende Überlegung relativ genau hergeleitet werden. Die experimentelle Zeitabhängigkeit der Gesamtstromdichte i_f ergibt in der doppelt logarithmischen Auftragung für Zeiten > 1 s und Potentialen zwischen 0.1V und 0.7 V Geraden mit einer durchschnittlichen Steigung von -0.75. Zur genauen Positionsbestimmung der i_l - Geraden in der doppelt logarithmischen Darstellung muß die Korrosionsstromdichte i_c, d.h. der Abstand der i_l - Geraden von der experimentell genau bestimmbaren i_f - Geraden zumindest zu einem Zeitpunkt während eines Transienten genau bekannt sein. Die Versuche mit der Doppelringscheiben- Elektrode zeigten, daß der Cr(III)-Korrosionsanteil für Gesamtstromdichten > 100 $\mu A/cm^2$ vernachlässigbar klein ist, so daß man für t = 1 s die Gesamtstromdichte i_f und die Schichtbildungsstromdichte i_l gleichsetzen kann. In der doppelt logarithmischen Darstellung sollten sich die i_f - und die i_l - Geraden also bei t = 1 s treffen (Abb.7.14a), die Differenz bei längeren Zeiten ist die Cr(III)- Korrosionsstromdichte, die mit der Ring- Scheiben-

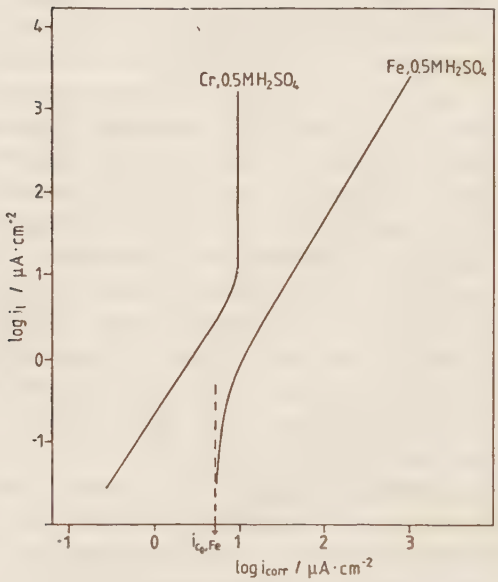


Abb.7.15 Doppelt logarithmische Auftragung der Schichtbildungsstromdichte i_l gegen die Korrosionsstromdichte i_c für Fe und Cr in 0.5 M H_2SO_4, die Werte für Fe wurden mit den Parametern aus Tab.6.2 (galv.) berechnet.

Technik direkt nicht mehr gemessen werden kann. Der instationäre Korrosionsanteil ist unabhängig vom Passivierungspotential (Abb.7.14b). Es ist deshalb möglich, durch Vergleich der Steigungen von Q und der XPS- Schichtdickenzunahme aus Abb.7.3 im Potentialbereich 0.1 V - 0.6 V den empirischen Korrelationsfaktor zwischen XPS- Schichtdicke und Schichtbildungsladung mit K = 0.7 nm mC^{-1} cm^2 zu bestimmen. Dieser Faktor wird für alle weiteren Vergleiche zwischen XPS- und elektrochemischen Daten im folgenden Teil verwendet. Unter Anwendung des Faradayschen Gesetzes erhält man mit der Atomdichte von Cr_2O_3 (Tab.7.1)

einen Faktor von 0.5 nm mC^{-1} cm^2 /98/. Abb.7.15 zeigt den Vergleich zwischen den zwei Partialstromdichten i_l und i_c in doppelt logarithmischer Auftragung für Fe und Cr. Die Werte für Fe wurden nach Gl.5.5 mit den Werten aus Tab.6.2 berechnet. Für kleine Gesamtstromdichten, d.h. weniger instationäre Bedingungen, werden für beide Metalle lineare Beziehungen erhalten. Für Cr wird aus RRDE- Messungen /12/ ein maximaler Wert für i_c = 10 $\mu A/cm^2$ erhalten, ab dem nur noch i_l ansteigt. Die Korrosionsstromdichten am Fe sind bei gleichem i_f um ca. 2 Größenordnungen höher. Das erklärt qualitativ die starke Anreicherung und die stabilisierenden Eigenschaften von Cr in den Passivschichten auf Fe/Cr- Legierungen. Die Linearität zwischen $\log(i_l)$ und $\log(i_c)$ zeigt, daß die in Kap.5. vorgestellte Theorie auch auf die Passivierung von Cr angewendet werden kann.

Abb.7.16 zeigt die reziprok logarithmische Auftragung der anodischen Gesamtladung Q in Abhängigkeit von log(t). Für t > 1 s können die Werte durch Geraden angenähert werden. Die reziproke Steigung der Geraden ist in Abb.7.17 gegen das Passivierunspotential aufgetragen. Es werden zwei lineare Bereiche gefunden mit einer Änderung der Steigung bei 0.7 V, dem Potential, bei dem eine Änderung der Schichtstöchiometrie postuliert werden muß. Aus den Steigungen der Geraden in Abb.7.17 kann der Feldstärkekoeffizient B_f (Gl.5.10) erhalten werden /27/. Durch Extrapolation erhält man die Oxidschichtbildungspotentiale E_f = -0.12 V und $E_{f'}$ = 0.4 V. $E_{f'}$ = 0.4 V ist das Oxidschichtbildungspotential für E_p > 0.7 V. Die Werte für B_f sind in Tab.7.2 aufgelistet.

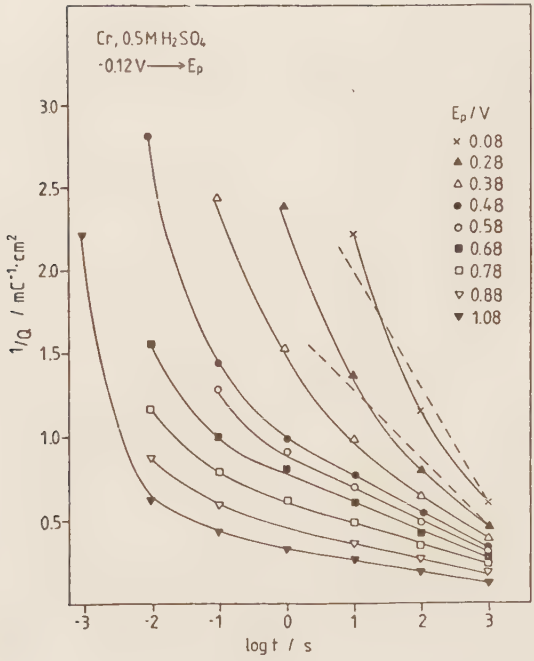


Abb.7.16 Darstellung der reziproken Gesamtladung gegen log(t) für verschiedene Passivierungspotentiale.

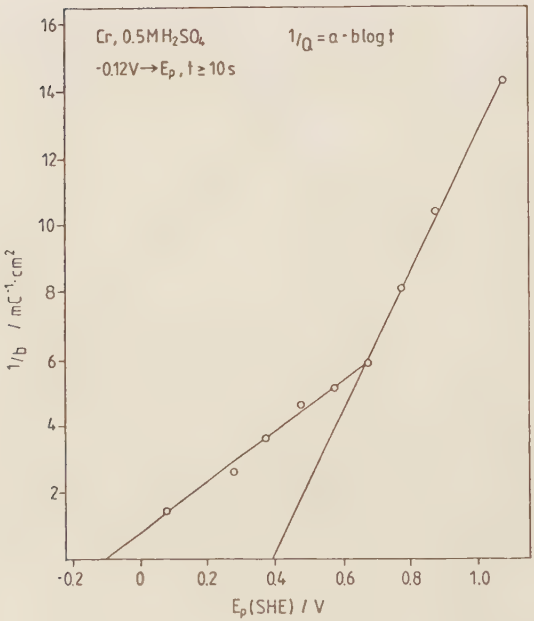


Abb.7.17 Reziproke Steigungen der Geraden (für t > 1s) aus Abb.7.16, aufgetragen gegen das Passivierungspotential.

Tabelle 7.2:
Konstanten, erhalten aus der Auswertung der in Abbn.7.16 und 7.17 dargestellten Geraden.

$K = 0.7 \text{ nm mC}^{-1} \text{cm}^2$

$\Delta E = E_p - E_f$

a) $E_p < 0.7$ V:

$E_f = -0.12$ V, $B_f = 17.0 \text{ mC cm}^{-2} \text{V}^{-1} = 11.9$ nm/V

b) $E_p > 0.7$ V:

$E_f' = 0.4$ V , $B_f = 47.4 \text{ mC cm}^{-2} \text{V}^{-1} = 33.2$ nm/V

Die Parameter A_f und B_f der Gl.5.10 können auch experimentell aus anodischen Transienten von vorpassivierten Elektroden durch Auswertung der Plateau- Werte bei kurzen Zeiten erhalten werden (Kap.5.2.). Im Gegensatz zum Fe zeigen die Transienten an Cr keine ausgeprägten horizontalen Plateaus (Abb.7.18) Entsprechend den Ausführungen in Kap.5. und Abb.5.1 kann man eine horizontale Linie ausgehend von dem Punkt zeichnen, bei dem der Transient einer vorpassivierten Elektrode in den linearen Abfall des Transienten zum gleichen Potential einer oxidfreien Elektrode einmündet (Abb.7.19, oberer Teil). Die in Abb.7.19, oberes Bild, schraffiert gezeichnete Fläche des Transienten wird einer Überschußladung ΔQ_x zugeordnet, die nicht durch ein Hochfeldgesetz nach Gl.5.10 beschrieben werden kann. ΔQ_x kann durch eine Oxidation von geringen Cr(II)- Anteilen im Inneren der Schicht zu Cr(III) erklärt werden. Ebenso kann ein Abweichen vom Feldstärke abhängigem Wachstum bei kurzen Zeiten durch den hohen Wasseranteil der Schicht erklärt werden. Der Wert von ΔQ_x beträgt einige 100 $\mu C/cm^2$ (Abb.7.19, unterer Teil). Aus den Schnittpunkten werden entsprechend Abb.7.19, oberer Teil, die Plateau- Werte des anodischen Gesamtstroms bei konstanter

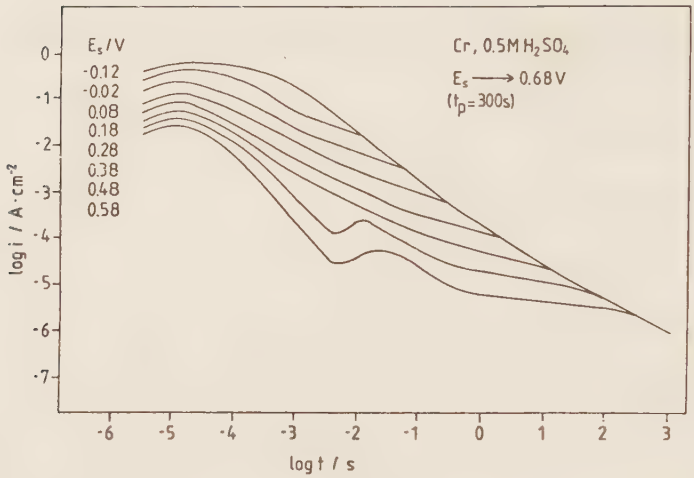


Abb.7.18 Doppelt logarithmische Darstellung der Gesamtstromdichte i von Cr in 0.5 M H_2SO_4, aufgetragen gegen die Zeit, für potentiostatische Transienten nach E_p = 0.68 V, startend bei verschiedenen Vorpassivierungspotentialen E_s (t_p = 300 s)

Schichtdicke (in Abb.7.19 gestrichelt eingezeichnet) erhalten (vergl. Kap.5.). Abb.7.20 zeigt die Plateau- Werte in einer Auftragung von $\log(i_f)$ gegen die Feldstärke. Die Differenz $E_s - E_f$ ist proportional zur Oxidschichtdicke für Vorpassivierungsbedingungen entsprechend Abb.7.3. $(E_p - E_f)/(E_s - E_f)$ ist also proportional zur Feldstärke und alle $\log(i_f)$- Werte sollten auf einer Geraden liegen, wie in Abb.7.20 gezeigt wird. Aus der Geraden werden die Werte für die Konstanten A_f und B_f (Gl.7.2) erhalten:

$$\log(i_f) = \log(A_f) + (E_p - E_f)\, B_f / ((E_s - E_f)\, M \ln(10)) \quad (7.2)$$

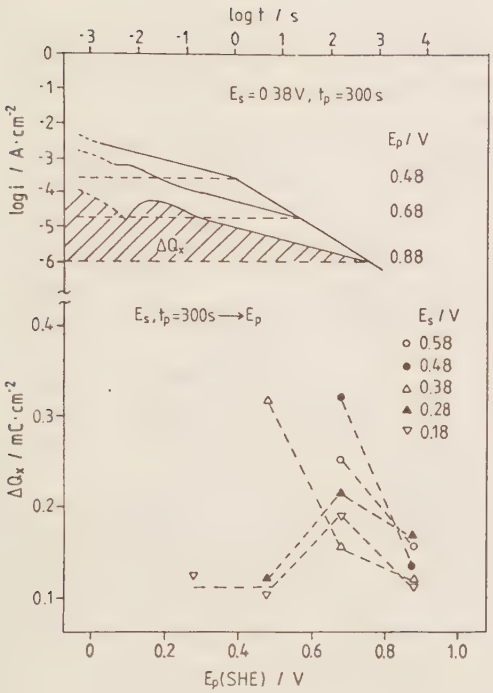


Abb.7.19 Oberer Teil: Beispiel für die Auswertung von anodischen Transienten, startend mit einer vorpassivierten Elektrode. Unterer Teil: Überschußladung ΔQ_x, aufgetragen gegen das Passivierungspotential E_p.

Tabelle 7.3:
Konstanten, erhalten aus Abb.7.20.

M = Steigung der XPS- Schichtdicke, aufgetragen gegen das Passivierungspotential, für t = 300 s (Abb.7.3), M = 2.2 nm/V

E_f = -0.12 V
B_f = 10.2 nm/V
A_f = $5.01 \cdot 10^{-9}$ A/cm^2

Entsprechend Kap.5. kann die Feldstärke- und Zeitabhängigkeit der Korrosionsstromdichte i_c und der Schichtbildungsstromdichte i_l durch die Gleichungen 7.3 - 7.5 für (i_c < 10 µA/cm^2)

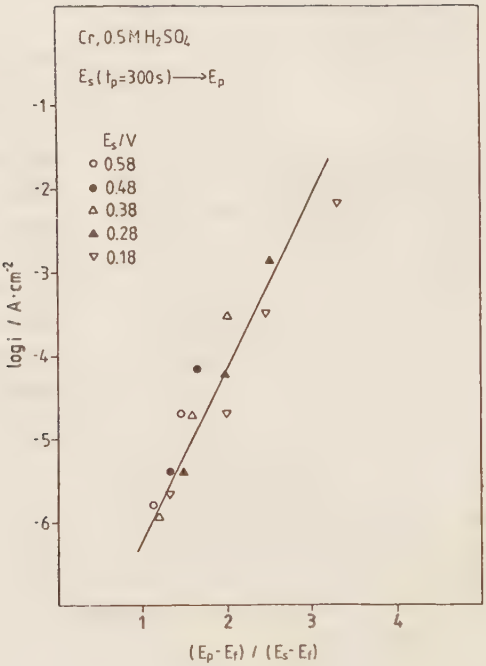


Abb.7.20 Auftragung der Plateauwerte der Stromdichten bei konstanter Schichtdicke, die entsprechend Abb.7.19 erhalten wurden, in Abhängigkeit vom Verhältnis $(E_p - E_f)/(E_s - E_f)$, welches proportional zur Feldstärke im Oxid ist.

beschrieben werden. Die Grundlage für diese Beziehungen ist eine Proportionalität zwischen der Feldstärke in der Oxidschicht und der Feldstärke in der Helmholtzschicht.

$$i_f(t) = A_f \exp(B_f \Delta E / Q_l(t)) \qquad (7.3)$$

$$i_c(t) = A_c \exp(B_c \Delta E / Q_l(t)) \qquad (7.4)$$

$$i_l(t) = i_f(t) - i_c(t) \qquad (7.5)$$

t ist die Zeit, A_f, A_c, B_f, B_c sind Konstanten, Q_l ist die Schichtbildungsladung, $\Delta E = E_p - E_f$, und $i_c < 10\ \mu A/cm^2$.

Gl.7.6 gibt den in Abb.7.15 dargestellten Zusammenhang wieder.

$$i_l = L\,(i_c / i_c(1\ A/cm^2))^{\gamma} \qquad (7.6)$$

L und γ sind Konstanten.

Tabelle 7.4:
Konstanten, erhalten durch Anfittung der Gleichungen 7.3 - 7.6 an die experimentellen Daten (XPS und Elektrochemie) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für t > 1 s im Potentialbereich 0.2 V bis 0.7 V.

$A_f = 5.01 \cdot 10^{-9}\ A/cm^2$, $B_f = 16\ mC\ cm^{-2}\ V^{-1}$ (= 11.2 nm/V)

$A_c = 1.17 \cdot 10^{-8}\ A/cm^2$, $B_c = 13\ mC\ cm^{-2}\ V^{-1}$ (= 9.1 nm/V)

$L = 4.2 \cdot 10^{2}\ A/cm^2$, $\gamma = 1.6$

Mit diesen Gleichungen kann die Zeitabhängigkeit der Gesamtladung, der Oxidbildungsladung und mit der Korrelation 1 mC/cm^2 = 0.7 nm (XPS) auch die Zeitabhängigkeit der XPS-Schichtdicke für t > 1s mit genügender Genauigkeit mit der in Kap.5.3. beschriebenen Methode berechnet werden. Wie in Abb.7.21 dargestellt, liefert die Rechnersimulation eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Daten. Die Werte für die verwendeten Konstanten sind in Tab.7.4 aufgelistet. Für alle Potentiale wurden von der XPS- Schichtdicke 0.3 nm subtrahiert. Dieser Offset von 0.3 nm entspricht der elektrochemisch durch Ladungsmessungen nicht nachweisbaren Anfangsschichtdicke bei -0.12 V.

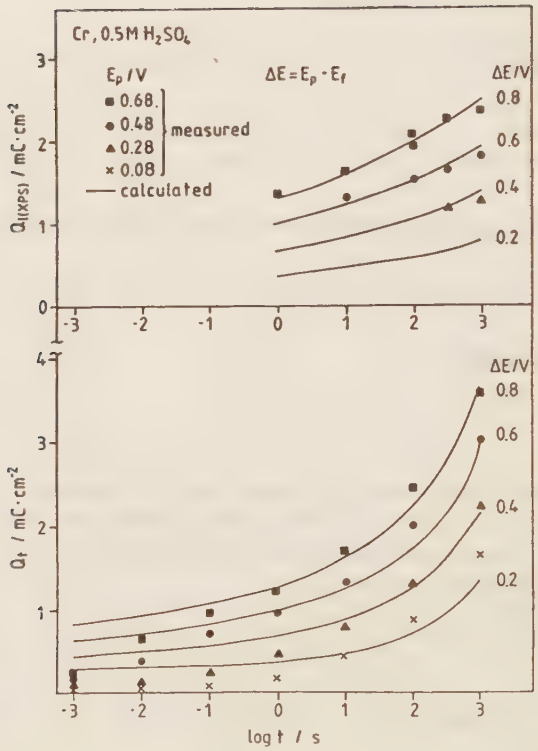


Abb 7.21 Experimentelle elektrochemische Gesamtladungen (Punkte, unterer Teil), und Schichtbildungsladung, erhalten aus XPS-Messungen mit K = 0.7 nm mC^{-1} cm^2 (Punkte, oberer Teil), im Vergleich mit den nach Gln. 7.3 - 7.5 durch Rechnersimulation erhaltenen Werten (durchgezogene Linien), für Transienten, startend bei E_S = -0.12 V.

7.6. Vergleich mit ellipsometrischen Daten aus der Literatur

Die Potentialabhängigkeit der XPS- Schichtdicke in 0.5 M H_2SO_4 kann gut mit den ellipsometrischen Daten aus der Literatur

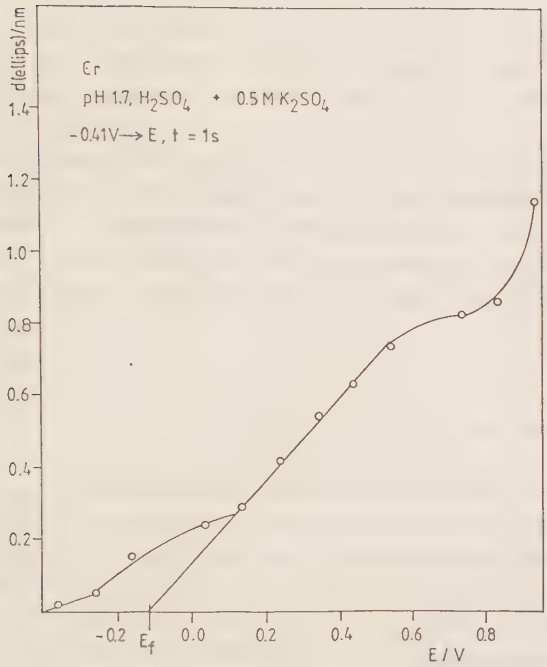


Abb.7.22 Ellipsometrische Schichtdicken aus /98/, für Cr in 0.5 M K_2SO_4 + H_2SO_4 (pH 1.7), 1 s bei den angegebenen Potentialen polarisiert,

/98,99/ verglichen werden. Nach 1 h Passivierungsdauer wurde ellipsometrisch von /99/ eine lineare Abhängigkeit der Oxidschichtdicke vom Passivierungspotential gefunden. Die angegebenen Schichtdicken sind um den Faktor 1.6 größer als die XPS- Werte dieser Arbeit. Das Potential der Oxidbildung, welches durch Extrapolation auf d(ellips) = 0 erhalten wurde, entspricht innerhalb von 100 mV dem in dieser Arbeit ermittelten Potential E_f . In /98/ werden ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken für das Oxidschichtwachstum im Zeitbereich 0.1 bis 10 s angegeben. Die Auftragung dieser Werte in Abhängigkeit vom Potential für t = 1 s zeigt Abb.7.22. Man erkennt eine Unterteilung der Passivbereiches in 3 Potentialbereiche, die den elektrochemischen und XPS- Messungen dieser Arbeit entspricht. Für 0 V < E < 0.6 V steigt d(ellips) linear mit E und die Extrapolation auf d(ellips) = 0 liefert E_f in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen

dieser Arbeit. Für -0.3 V < E < 0 V wird eine Schicht von ca. 1 bis 2 Monolagen Dicke gefunden, welche mit der aus den extrapolierten XPS- Daten erhaltenen Cr(II)- haltigen Schicht verglichen werden kann. Für 0.6 V < E < 0.9 V wird eine Abweichung der ellipsometrischen Schichtdicke d(ellips) vom linearen Verlauf zu kleineren Werten hin, im Gegensatz zu den XPS-Schichtdicken und den Ladungsmengen, beobachtet. Diese Feststellung kann durch eine Änderung der optischen Konstanten bei der Bildung von höher oxidierten Spezies wie Cr(IV) und Cr(VI) erklärt werden.

7.7. Reduktion der Passivschicht in 0.5 M H_2SO_4

Bei kathodischer Polarisierung von Passivschichten auf Cr in 0.5 M H_2SO_4 fließen Reduktionsladungen von einigen mC/cm^2 in Abhängigkeit vom Reduktionspotential. Der zeitliche Verlauf des Reduktionsstroms bei der kathodischen Polarisierung einer bei 0.78 V gebildeten Passivschicht ist in Abb.7.23 in doppelt logarithmischer Auftragung gezeigt. Für Reduktionspotentiale > -0.12 V ist die Reduktion nach ca. 100 s beendet, bei negativeren Reduktionspotentialen erfolgt gleichzeitig H_2 - Entwicklung und Aktivierung. Die nach 1 s bzw. 100 s geflossene Reduktionsladung ist in Abhängigkeit vom Reduktionspotential in Abb.7.24 gezeigt. Die Kapazität steigt bei der Reduktion stark an (in Abb. 7.24 ist die reziproke Kapazität aufgetragen). XPS- Untersuchungen reduzierter Schichten zeigen keine Veränderung der chemischen Verschiebung des oxidischen Cr2p3/2- Signals (Abb.7.2). Eine Dünnung der Schicht ist erst bei Reduktionspotentialen < -0.12 V zu beobachten. Bei einem Puls von E = 0.78 V auf E = -0.2 V ist mit der RRDE eine geringe Cr(II)- Korrosion schon nach Zeiten < 1 s zu beobachten, was auf eine Durchreduktion der Passivschicht zu Cr(II) hinweist. Eine Untersuchung des zeitlichen Abbaus der Passivschicht im Bereich der aktiven Auflösung mit XPS liefert unter gleichen Bedingungen stark streuende Meßwerte der Schichtdicke, wahrscheinlich wird die Passivschicht lateral inhomogen abgebaut.

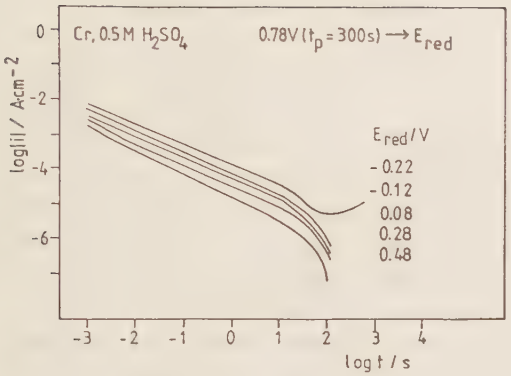


Abb.7.23 Zeitabhängigkeit des kathodischen Reduktionsstroms bei potentiostatischer Reduktion von passiven Cr- Elektroden (E_p = 0.78 V, t_p = 300 s) bei E_{red}.

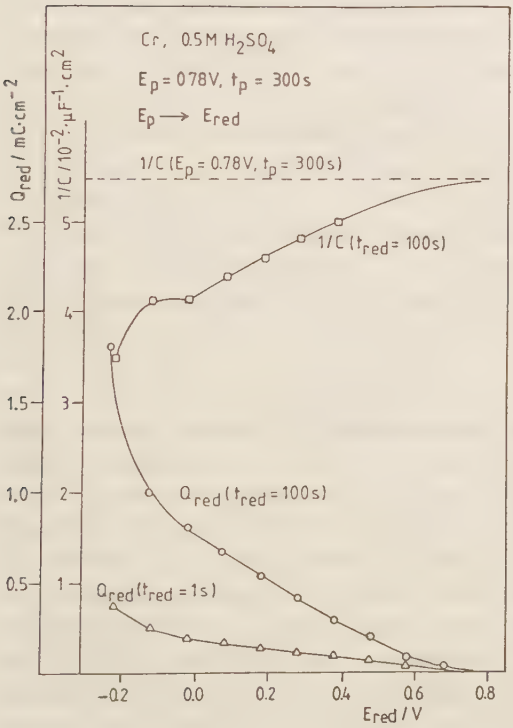


Abb.7.24 Reduktionsladungen und reziproke Kapazität in Abhängigkeit vom Reduktionspotential E_{red} für t_{red} = 1 s bzw. 100 s, startend mit einer bei E_p = 0.78 V 300 s lang vorpassivierten Elektrode.

7.8. Elektochemische Untersuchungen von Cr in alkalischer Lösung

Elektrochemische Untersuchungen von Cr in alkalischer Lösung sind kompliziert, da sich Cr- Elektroden hier nicht aktivieren lassen /80/. Polierschichten, Luftoxidschichten oder Passivschichten aus vorangegangenen Versuchen müssen durch eine relativ komplizierte Vorbehandlung der Proben entfernt werden, um definierte Präparationsbedingungen zu erreichen. In diesem Kapitel soll eine Probenvorbehandlung der Cr- Elektroden kurz beschrieben werden, die es ermöglicht, entsprechende Untersuchungen wie in 0.5 M H_2SO_4 auch bei höheren pH- Werten (z.B. pH 14) durchzuführen.

Zur Entfernung der Oxidschichten werden die Proben in 0.5 M H_2SO_4 bei -0.6 V aktiviert. Die aktiven Proben werden dann galvanostatisch mit einem kathodischen Strom von -1 mA/cm^2 polarisiert. Durch Zugabe einer definierten Menge von O_2 - freier 10 M NaOH- Lösung unter Kühlung (Eisbad), wird eine pH- Wert Änderung z.B. nach pH 14 durchgeführt. Nach Austausch der Bezugselektroden (Hg/Hg_2SO_4 gegen Hg/HgO) wird die Cr-Elektrode wieder auf potentiostatische Kontrolle umgeschaltet, als Startpotential kann in 1 M NaOH E_S = -1.0 V eingestellt werden. Während des pH- Wechsels muß durch ständiges Spülen mit Ar der Sauerstoffgehalt der Lösung möglichst gering gehalten werden. Nach dieser Vorbehandlung besitzen die Elektroden eine saubere, mit einer dünnen Oxidschicht (1 - 2 Monolagen) bedeckte Oberfläche.

Abb.7.25 zeigt die anodische Polarisierungskurve einer nach dem beschriebenen Verfahren vorbehandelten Probenoberfläche. Der Plateau- Wert der potentiodynamischen Kurve entspricht einer feldstärkeabhängigen Oxidbildung, bei 0.1 V beginnt die transpassive Auflösung. Bei Anwesenheit von Sauerstoff (offenes Gefäß, keine Ar- Spülung) wird dieser an der Oberfläche reduziert, was in Abb.7.25 durch eine hydrodynamische Modulation der Elektrode anschaulich dargestellt wird. Der Sauerstoff oxidiert die Probenoberfläche auf, so daß die Oxidbildung elektrochemisch erst bei Potentialen > - 0.4 V gemessen werden kann. Unter Ar- Spülung kann auch noch bei negativeren

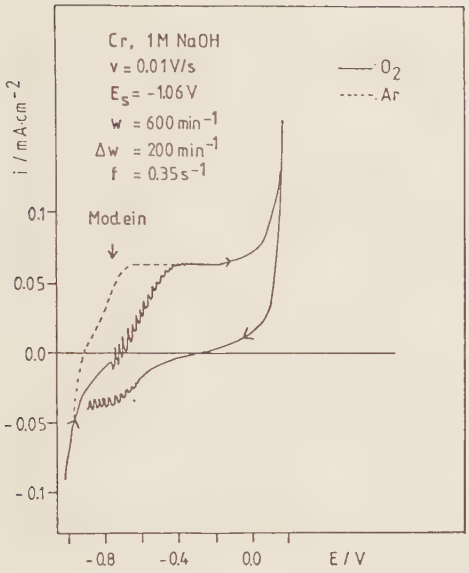


Abb.7.25 Potentiodynamische Strom-Spannungskurve von Cr im 1 M NaOH, startend mit einer aktivierten Oberfläche. (---): Ar- Spülung; durchgezogene Linie: ohne Ar- Spülung und offenes Gefäß, durch hydrodynamische Modulation wird der Bereich der O_2 - Reduktion sichtbar.

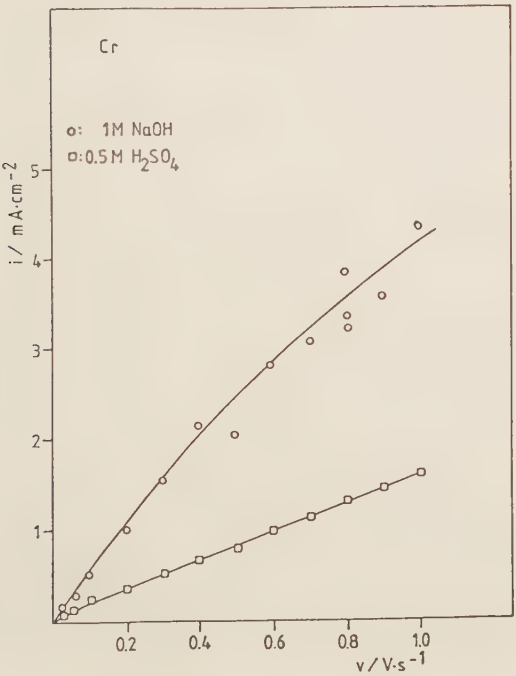


Abb.7.26 Abhängigkeit der Plateauwerte der potentiodynamischen Oxidationsströme von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v für Cr in 0.5 M H_2SO_4 und in 1 M NaOH.

Potentialen die Oxidbildung untersucht werden (Abb.7.25, gestrichelte Kurve). Die Plateau- Werte der potentiodynamischen Kurven sind entsprechend Abb.7.26 von der Potentialvorschubgeschwindigkeit abhängig. Es ergeben sich höhere Oxidbidungsströme als in saurer Lösung, was evt. auf eine Aufrauhung der Oberfläche oder eine Änderung der Oxidbildungskinetik zurückzuführen ist.

8. Die Passivschicht auf Fe/Cr- Legierungen

8.1. Einleitung

Die Korrosionswiderstandsfähigkeit von Fe/Cr- Legierungen, insbesondere in saurer Lösung, wird durch Cr- Zusätze verbessert /100/. Untersuchungen mit oberflächenanalytischen Methoden /101-113/ zeigen, daß die wenige Monolagen dicke Passivschicht, die für die Korrosionsbeständigkeit verantwortlich ist, an Cr angereichert ist. Rein elektrochemische Untersuchungen liefern keine Informationen über die Dicke und Zusammensetzung des Passivfilms, die Zuordnung von Ladungsmengen zu Schichtbildungsprozessen ist sehr spekulativ. Oberflächenanalytisch sind die Passivschichten vor allem mit AES (Auger- Elektronenspektroskopie) /101,105,107,109/, XPS /103,104,106,108/ und ISS (Ionenrückstreuung) /22,112/ untersucht worden. XPS- Untersuchungen an Cr- haltigen Fe- Legierungen in Verbindung mit einer Transferzelle sind von /104/ beschrieben. Noch stärker als beim Fe sind die Untersuchungen an Legierungen von der Präparationsbedingung und der individuellen Interpretation der Messungen abhängig, so daß sich quantitative Aussagen verschiedener Experimentatoren schwer vergleichen lassen.

Zusammenfassend geben die in der Literatur vorgestellten oberflächenanalytischen Untersuchungen an Cr- haltigen Fe-Legierungen das folgende Bild:

Fe/Cr- Legierungen werden durch eine wenige Monolagen dicke Oxid- Hydroxidschicht passiviert, die gegenüber der Legierung an Cr angereichert ist. Die Schichtdicke steigt linear mit dem Potential an. Mit steigendem Cr- Gehalt steigt der Hydroxid- oder Wasseranteil der Schicht. Aus XPS- und AES Messungen erhaltene Aussagen über eine selektive Anreicherung von Legierungsbestandteilen in der äußersten Schicht des Metalls an der Phasengrenze zum Oxid /104/ sind von Oberflächenmodellen und der Peakauswertung abhängig und sehr spekulativ. Bei der Bildung der Passivschichten in alkalischer Lösung wird das Cr- Oxid im Inneren einer Fe- Oxid- Matrix angereichert. In saurer Lösung

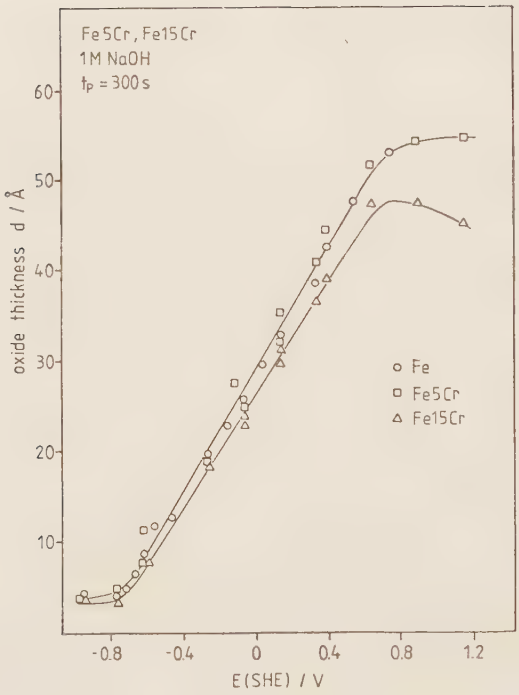


Abb.8.1 Fe- Oxid-Gesamtschichtdicke in Abhängigkeit vom Passivierungspotential E (t_p = 300 s), für Fe, Fe5Cr und Fe15Cr.

bestehen die Passivschichten fast hauptsächlich aus Cr- Oxid /100,113/, das Fe korrodiert selektiv /116/.

Innerhalb dieser Arbeit wurde im Rahmen eines DFG- Projektes die Potential und Zeitabhängigkeit der Schichtbildung, der Schichtzusammensetzung und des Schichtaufbaus auf zwei Fe/Cr-Legierungen (Fe5Cr und Fe15Cr) in 1 M NaOH und 0.5 M H_2SO_4 untersucht. Der Ausgangszustand war eine oxidfreie Oberfläche, die in definierter Weise passiviert wurde. Es zeigte sich, daß die oberflächenanalytischen Messungen an 5 - 20 %- igen Fe/Cr-Legierungen in 1 M NaOH weitgehend unabhängig vom Cr- Gehalt die gleichen Ergebnisse lieferten, da die Schichten identisch aufgebaut sind. Die Messungen und Ergebnisse sind von /114/ in

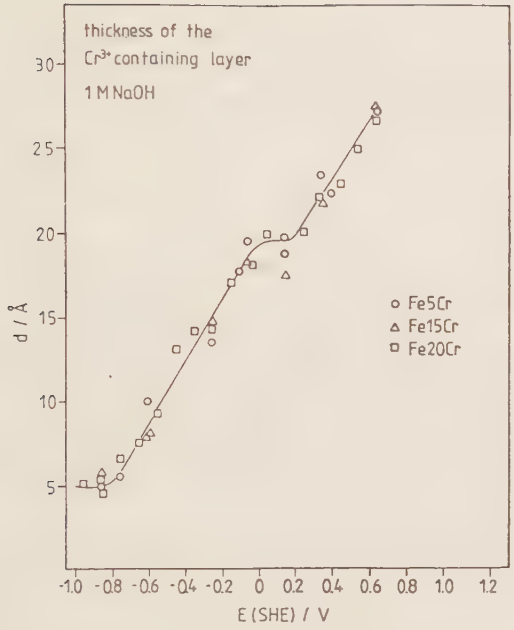


Abb.8.2 Dicke der Cr- Oxid haltigen Schicht auf Fe5Cr, Fe15Cr und Fe20Cr in Abhängigkeit vom Passivierungspotential E (t_p = 300 s).

Form einer Diplomarbeit ausführlich beschrieben worden und sollen hier nur kurz zusammengefaßt werden. Anschließend werden einige Beispiele für Untersuchungen in 0.5 M H_2SO_4 gegeben.

8.2. XPS- Untersuchungen von Fe5Cr und Fe15Cr in 1 M NaOH

8.2.1. Elektrodenvorbehandlung

Die Proben wurden vor den XPS- Untersuchungen oxidfrei gesputtert und anschließend potentiostatisch nach Überführung in die Transferzelle in den Elektrolyten getaucht. Die Oxidation wurde durch Abschalten der Gegenelektrode beendet, danach wurden die Proben mit Wasser abgespült und ins UHV überführt. Beim Sputtern von Fe/Cr Legierungen tritt kein Abreicherung eines der Elemente

durch bevorzugtes Sputtern auf /112,114/. Das Verhältnis der metallischen Fe und Cr- Signale bei oxidfrei gesputterten Proben ist proportional zur Legierungszusammensetzung.

8.2.2. Schichtdickenberechnung

Die Berechnung der Gesamtschichtdicke einer Fe5Cr- Legierung kann mit den gleichen Formeln erfolgen, die auch bei reinem Fe angewendet wurden, da eine weitere Modifizierung des Oberflächenmodells wegen des geringen Cr- Gehalts nicht erforderlich ist. Ausgewertet wurden die Fe2p3/2, Cr2p3/2 und O1s- Signale. Die Fe2p3/2- und O1s- Signale wurden identisch wie bei den Untersuchungen an reinem Fe in 1 M NaOH entfaltet. Das oxidische Cr2p3/2- Signal wurde als ein Peak mit in Abhängigkeit von der Schichtdicke leicht variierten Parametern angefittet. Da an der Phasengrenze Metall keine selektive Anreicherung eines Elementes nachzuweisen ist, ist das Verhältnis des oxidischen zum metallischen Cr- Signals ein Maß für den Einbau des Cr- Oxids in die Fe- Oxid- Matrix. Die Schichtdicke der Fe- Oxidmatrix wurde mit Gl.6.1 und den in der Tabelle 6.1 angegebenen Werten ausgerechnet. Eine Unterteilung in eine Fe(II) und eine Fe(III) haltige Schicht wie beim reinen Fe wurde bei den Legierungen nicht durchgeführt, da die Entfaltung der oxidischen Fe- Peaks weniger eindeutig war wie beim reinen Fe. Die Dicke der Cr-haltigen Oxidschicht wurde mit Gl.8.1 unter Verwendung der Cr-Parameter aus Tab.8.1 berechnet. Grundlage dieses Modells ist, daß das Cr auf Zwischengitterplätze der Fe- Oxidmatrix eingebaut wird. Die Schichtdicke der Fe- Oxidmatrix ist gleich der Gesamtschichtdicke der Passivschicht.

Bei höher prozentigen Legierungen (bis Fe20Cr) wurden die Schichtdicken auf die gleiche Weise berechnet. Andere, ebenfalls sinnvolle Oxidschichtmodelle ergeben nur wenig veränderte Gesamtschichtdicken, die Schichtdicke der Cr- Oxid haltigen Schicht kann jedoch je nach Modell fast beliebig variiert werden. Die angegebenen Cr- Oxidschichtdicken müssen somit als ein Maß angesehen werden, welches einen Vergleich zwischen verschieden

Tabelle 8.1
Gleichungen und Werte zur Berechnung der Schichtdicken auf Fe/Cr- Legierungen aus den Fe- und Cr2p3/2- Signalen:

(a) Berechnung der Fe- Schichtdicke in 1 M NaOH:
Wie in Tab.6.1, Gl.6.1

(b) Berechnung der Cr- Schichtdicke:
(mit den Werten aus Tab.7.1)

$$I(Cr(ox))/I(Cr(0)) = R5\ (\exp[d / \lambda(Cr(ox))] - 1) \qquad (8.1)$$

mit $R5 = D(Cr(ox)) \cdot \lambda(Cr(ox)) / D(Cr(0)) \cdot \lambda(Cr(0))$

I(Cr(ox)), I(Cr(0)): Intensitäten der oxidischen und metallischen Cr2p3/2- Peaks

D(Cr(0)), D(Cr(ox)): Atomdichten von Cr im Metall und in der der Legierung

1M NaOH: R5 = 0.89·2, unter der Annahme, daß der Cr Gehalt der Passivschicht genau so groß ist, wie der Gehalt der metallischen Phase (keine selektive Fe- Korrosion), sowie einer Anreicherung im Inneren der Schicht um den Faktor 2.

0.5 M H_2SO_4, Fe15Cr: R5 = 0.89/0.15, unter der Annahme, daß die Passivschicht auf Fe15Cr nur aus Cr_2O_3 besteht (selektive Fe- Korrosion).

präparierten Elektroden erlaubt, jedoch nur im Rahmen eines Modells zu diskutieren ist.

8.2.3. Abhängigkeit der Passivschicht vom Passivierungspotential für t_p = 300 s

In Abhängigkeit vom Passivierungspotential (t_p = 300 s) steigt die Gesamtschichtdicke linear an, für Fe und Fe5Cr werden die gleichen Gesamtschichtdicken gefunden (Abb.8.1). Höhere Cr-Gehalte beeinflussen die Schichtdicke nicht wesentlich (Abb.8.1). Das Verhältnis der metallischen Fe und Cr- Signale bei oxidbedeckten Proben ist abhängig von der Untergrundsubtraktion. Unter Anwendung einer nicht linearen Untergrundsubtraktion (Gl.4.1) ist das Verhältnis unabhängig von der Oxidschichtdicke und zeigt damit an, daß an der Phasengrenze des Metalls zum Oxid keine Anreicherung von Legierungsbestandteilen stattfindet. Eine lineare Untergrundsubtraktion schneidet bei großen Oxidschichtdicken einen Teil des metallischen Peaks ab, wodurch eine Schichtdickenabhängigkeit des Verhältnisses I(Fe(0))/I(Cr(0)) entsteht. Innerhalb dieser Arbeit wurde die nichtlineare Untergrundsubtraktion verwendet.

Das Fe(II)/Fe(III)- Verhältnis steigt wie beim reinem Fe bis zu E = -0.3 V an, fällt dann ab, jedoch nicht auf einen verschwindenden Wert, sondern steigt ab E = 0 V mit dem Passivierungspotential bis zu E = 0.8 V wieder an. In wieweit dieser Effekt die tatsächlichen Verhältnisse in der Passivschicht wiedergibt kann nicht eindeutig gesagt werden, da das aus dem oxidischen Fe2p3/2- Signal erhaltene Fe(II)/Fe(III)- Verhältnis sehr von den Peakparametern der Standardpeaks abhängt und durch eine leichte Variation der Parameter um mehr als 50 % verändert werden kann. Eventuell ist das auf eine Veränderung der Form des oxidischen Fe2p3/2- Peaks durch eine veränderte chemische Umgebung innerhalb einer Fe/Cr- Legierung zurückzuführen, so daß die Signale nicht mehr mit konstanten Standardpeaks ausgewertet werden können. Bei Anwendung der für die Auswertung an reinem Fe verwendeten Peakparameter wird auf Fe/Cr- Legierungen immer

Fe(II) bei Potentialen > 0 V gefunden. Wie die Messungen am Fe zeigten, erfolgt der Spannungsabfall hauptsächlich in den äußeren Bereichen der Passivschicht, so daß auch bei hohen Potentialen im Inneren der Schicht noch Fe(II) diskutiert werden kann. Ein erhöhter Fe(II)- Anteil im Inneren der Passivschicht könnte durch den Einbau von Cr(III) auf Zwischengitterplätzen stabilisiert werden. Zur Ladungsneutralität müßte dann die mittlere Stöchiometrie von beispielsweise $Cr(III)Fe(II)_3 Fe(III)O_6$ im Inneren der Schicht existieren.

Das aus dem O1s- Peak ermittelte OH^-/O^{2-} - Verhältnis ist für Fe5Cr und Fe15Cr für alle Potentiale identisch mit dem an reinem Fe gemessenen Verhältnis, ein Cr Gehalt bis 15 % hat in alkalischer Lösung keinen Einfluß auf den Hydroxidgehalt der Passivschicht.

Das Verhältnis des oxidischen zum metallischem Cr2p3/2- Peak und damit die berechnete Schichtdicke der Cr- Oxidhaltigen Schicht ist in Abhängigkeit vom Passivierungspotential für unterschiedliche Cr- Konzentrationen gleich (Abb.8.2), woraus sich schließen läßt, daß das oxidische Cr unabhängig von der Legierungskonzentration räumlich identisch in die Schicht eingebaut wird. Die absolute Menge des bei gleicher Schichtdicke in die Passivschicht eingebauten oxidischen Chroms ist proportional zur Legierungszusammensetzung. Der Cr- Gehalt steigt mit steigender Gesamtschichtdicke an (Abb.8.2). Die Stufe in Abb.8.2 kann durch eine Aufoxidation von Cr(III) zu löslichem CrO_4^{2-} und dessen Korrosion erklärt werden.

8.2.4. Weitere XPS- Untersuchungen in 1 M NaOH

Winkelabhängige XPS- Messungen /114/ zeigen wie auch entsprechende ISS- Messungen /22/, daß das oxidische Cr im Inneren einer Fe- Oxidschicht eingebaut wird.

Untersuchungen der Zeitabhängigkeit der Passivschichtbildung bei potentiostatischer Polarisation an Fe5Cr und Fe15Cr zeigen, daß die Fe- Oxidschicht auf den Legierungen für E < 0.2 V

identisch wie auf reinem Fe wächst (1 ms - 1000 s). Das oxidische Cr wird entsprechend der Legierungszusammensetzung in die Schicht eingebaut, und bei Zeiten < 10 s durch selektive Fe- Korrosion etwas angereichert.

Reduktionsexperimente sind in Kap.6.4. im direkten Vergleich zum reinen Fe beschrieben.

8.3. Elektrochemische Untersuchungen von Fe/Cr in 1 M NaOH

Zu den XPS- Untersuchungen vergleichbare elektrochemische Experimente erfordern die Präparation einer oxidfreien Oberfläche als definierten Ausgangszustand. Im Gegensatz zu Passivschichten auf reinem Fe lassen sich Oxidschichten auf Fe/Cr- Legierungen in alkalischer Lösung nicht elektrochemisch zum Metall reduzieren, sondern nur bis zu einer Cr- Oxid haltigen Fe(II)-Hydroxidschicht (Kap.6.4.). Zur Entfernung von Polierschichten oder Passivschichten aus vorangegangenen Versuchen müssen die Elektroden relativ aufwendig vorbehandelt werden. Das Verfahren wurde in Kap.7.8. für Untersuchungen an Cr in alkalischer Lösung angegeben und wurde identisch auch für die Fe/Cr- Legierungen angewendet. Potentiodynamische Stromspannungskurven von so vorbehandelten Elektroden sind in Abb.8.3 gezeigt. Sie sind vergleichbar mit der Stromspannungskurve auf reinem Fe, startend mit einer oxidfreien Oberfläche. Die Peaks sind entsprechend dem reinen Fe (Abb.6.1) mit römischen Ziffern bezeichnet, die Zuordnung der Peaks zu Oberflächenreaktionen entspricht dem reinen Fe. Peak VII tritt nur bei den Legierungen auf und zeigt die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) sowie dessen transpassive Auflösung an. Der im Bereich 0 V - 0.2 V erkennbare Plateauwert des Oxidbildungsgrundstroms ist bei Fe/Cr- Legierungen unabhängig vom Cr- Gehalt (5 - 20 %) um den Faktor 2 größer, was durch eine Aufrauhung der Oberfläche während der Vorbehandlung erklärt werden muß. Die Abhängigkeit des Grundstroms von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v entspricht bis auf den Faktor 2 den Verhältnissen an reinem Fe.

Die Peaks I und IV sind bei einer Fe10Cr- Legierung wie beim

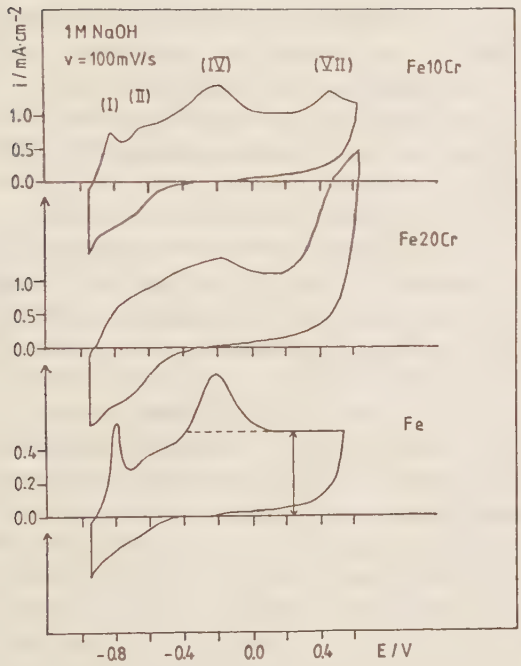
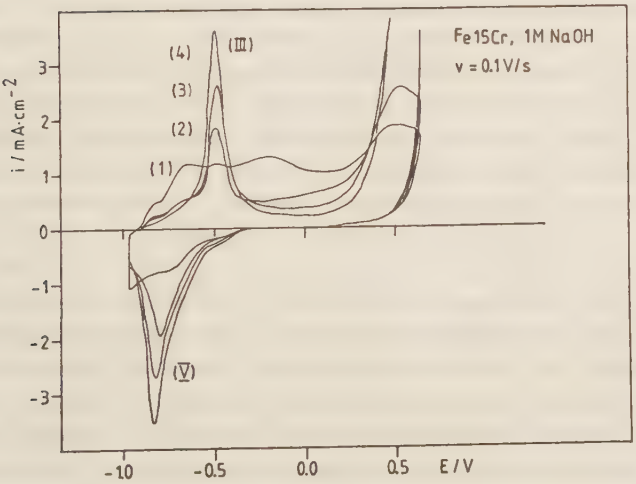


Abb.8.3 Stromspannungskurven von Fe, Fe10Cr und Fe20Cr, startend mit oxidfreien Oberflächen bei E_p = -0.96 V, v = 100 mV/s

Abb.8.4 Veränderung der potentiodynamischen Stromspannungskurve auf Fe15Cr während mehrfachen Durchlaufs ((1) - (4)), startend mit einer oxidfreien Oberfläche.



reinen Fe unabhängig von v. Für Peak I wird eine Ladungsmenge von 150 $\mu C/cm^2$ und für Peak IV von 1450 $\mu C/cm^2$ gefunden. In wie weit Peak IV für E > -0.3 V die vollständige Umoxidation der inneren Fe(II)- Schicht wiedergibt, kann aus XPS- Daten wegen der Probleme der Fe(II), Fe(III)- Peakentfaltung für Fe/Cr-Legierungen nicht eindeutig bestimmt werden.

Korrosionsmessungen mit der RRDE zeigen in Abhängigkeit vom Potential die gleichen geringen Korrosionsströme wie beim reinen Fe, ebenfalls tritt ein Wechsel von Fe(II) zu Fe(III)- Korrosion im Bereich von E = -0.66 V auf. Die Korrosionsmessungen an Fe/Cr-Legierungen in alkalischer Lösung sind wesentlich unreproduzierbarer als bei reinem Fe, da nach der Probenvorbehandlung häufig noch kleine Mengen (ca.1 - 2 Monolagen, Peak (III)) $Fe(OH)_2$ auf der Oberfläche vorhanden sind, die eine freie Korrosion von Fe- Ionen in die Lösung und damit deren Nachweis behindern.

Die Veränderung der Passivschicht während mehrfacher potentiodynamischer Durchläufe zeigt Abb.8.4 für eine Fe15Cr-Legierung, startend mit einer oxidfreien Oberfläche. Peak III zeigt wie bei reinem Fe die Umoxidation einer Fe(II)-Hydroxidschicht zu Fe(III)- Hydroxid an, Peak V die entsprechende Reduktion der Fe(III)- Hydroxidschicht zu Fe(II)- Hydroxid. Im Gegensatz zum reinen Fe wird nach der ersten Reduktion bei einer anschließenden potentiodynamischen Oxidation ein anderer Grundstrom als beim ersten Oxidationszyklus gemessen. Das deutet im Gegensatz zum Eisen auf eine vollständige Umstrukturierung der Schicht nach einer Reduktion hin, wie auch durch XPS- Messungen gefunden wird (Kap.6.4.). Hierdurch wird die Notwendigkeit einer definierten Probenvorbehandlung bei diesem System besonders deutlich.

Potentiostatische Messungen in alkalischer Lösung sind wegen der umständlichen Probenvorbehandlung, die vor jedem Experiment wiederholt werden muß, sehr zeitaufwendig. Weiterhin streuen die Meßwerte stark, da sich die Oberflächenrauhigkeit während der Vorbehandlung stark ändern kann und auf der Oberfläche verbliebene Oxidschichtreste bei einem Transienten mit umoxidiert

werden. Sie können zu einer falschen Interpretation des Transienten führen, da sie sich nicht wie bei potentiodynamischen Stromspannungskurven in Form von Peaks zu erkennen geben. Da potentiostatische elektrochemische Messungen weit weniger klare Aussagen als entsprechende XPS- Messungen liefern, wurde auf eine Darstellung der Ergebnisse hier verzichtet.

8.4. Messungen in 1 M H_2SO_4

8.4.1. Probenvorbehandlung

Wie in alkalischer Lösung muß auch in 0.5 M H_2SO_4 die Oberfläche vor jedem Passivierungsversuch von der Oxidschicht aus vorangegangenen Experimenten gereinigt werden, was durch eine Aktivierung bei E < -0.05 V leicht durchzuführen ist. Abb.8.5 zeigt hierzu den Aktivbereich (E < -0.05V) und den Vorpassivbereich (-0.05 V < E < 0.3 V) einer Fe10Cr- Probe. Der Aktivbereich wurde in der Literatur schon intensiv in Abhängigkeit von der Cr- Konzentration untersucht /119/. Die Korrosionsprodukte Fe(II) und Cr(II) wurden durch Lösungsanalyse bestimmt /116,118/. Bei der Untersuchung mit der Ringscheibentechnik müssen Ringmaterialien verwendet werden, an denen der im Aktivbereich gebildete Wasserstoff nicht aufoxidiert werden kann. Ein geeignetes Material hierfür ist Glaskohle. Cr(II) konnte durch Oxidation bei 0.58 V an einem Glaskohlehalbring nachgewiesen werden, an dem zweiten Glaskohlehalbring wurde gleichzeitig Fe(II) und Cr(II) bei 1.2 V aufoxidiert. Die Fe(II)- Korrosion wurde durch Subtraktion des Cr(II)- Oxidationsstroms vom Ringstrom ermittelt. Im Aktivbereich löst sich die Legierung in Form von Fe(II) und Cr(II) auf. Zusätzlich wird für E < -0.2 V Wasserstoff gebildet. Lösliches Cr(II) wird nur im Aktivbereich bei Potentialen < -0.05 V gefunden, die Passivierung der Elektrode kann durch die Bildung einer Cr(III)- Oxidschicht erklärt werden. Im Potentialbereich -0.2 V < E < -0.05 V ist die Summe aus der Fe(II) und der Cr(II) Korrosionstromdichte kleiner als die Gesamtstromdichte, so daß

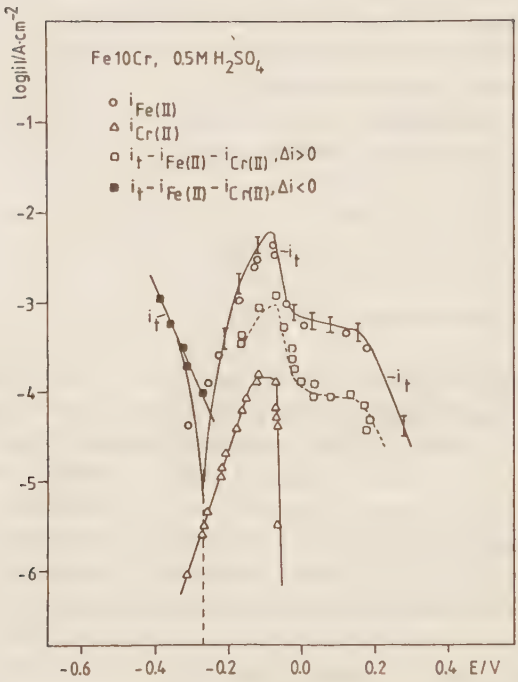


Abb.8.5 Stationäre Stromspannungskurve von Fe10Cr (RRDE) in 0.5 M H_2SO_4, Aktiv- und Vorpassivbereich, die angegebenen Partialstromdichten beziehen sich unter Berücksichtigung des Übertragungsfaktors und der Stöchiometrie auf die Scheibe.

eine zusätzliche, nicht nachweisbare Cr(III)- Korrosion postuliert werden kann. Die Differenz zweier fast gleich großer, mit der RRDE gemessener Ströme (Gesamtstrom und Fe(II)-Korrosionsstrom, vergl. Abb.8.5) ist jedoch mit großen systematischen Unsicherheiten behaftet, so daß Differenzströme schwer zu interpretieren sind.

Der Stromverlauf im Vorpassivbereich ist abhängig von der Cr/-

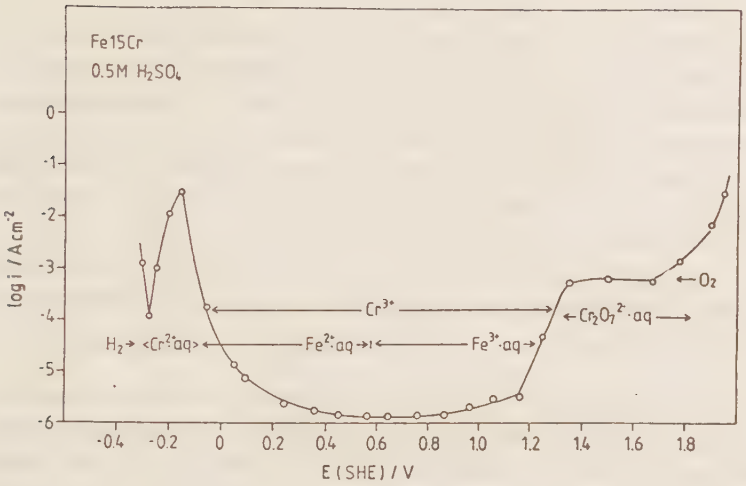


Abb.8.6 Quasi- stationäre Stromspannungskurve von Fe15Cr (RRDE) in 0.5 M H_2SO_4, Passivierungszeit t_p = 1000 s, zusätzlich Potentialbereiche der Korrosionsprodukte.

Konzentration der Legierung /119/. Je höher die Cr- Konzentration ist, umso kleiner ist die anodische Gesamtstromdichte in diesem Bereich. Im Vorpassivbereich wird eine hohe Fe(II)- Korrosion gemessen. Die Differenz zwischen der Gesamtstromdichte und der Fe(II)- Korrosionsstromdichte kann durch die Aufoxidation des in der Legierung enthaltenen Chroms zu Cr(III) erklärt werden (Abb.8.5). Über den Verbleib des Chroms kann nur spekuliert werden. Im Falle einer Schichtbildung des Chroms auf der Elektrode würden nach einigen Minuten sehr dicke (einige 10 nm) Cr- Oxidschichten auf der Elektrode entstehen, die jedoch nur schlecht schützende Eigenschaften besitzen, da die relativ hohe Fe(II)- Korrosion zeitlich weitgehend stabil ist. Mit XPS kann die Oberfläche in diesem Potentialbereich nicht untersucht werden, da sich die Elektrode nach Abschalten der Gegenelektrode sofort aktiviert. Im Mikroskop (Vergrößerung bis 1000x) wird eine

starke Aufrauhung der Oberfläche während längerer (z.B. 15 min) Polarisierung in diesem Potentialbereich festgestellt. Wahrscheinlich bildet sich durch selektive Fe(II)- Korrosion eine nicht schützende Cr(III)- Oxidschicht aus, die durch weitere Fe(II)- Auflösung unterhöhlt wird, den Kontakt zur Legierung verliert und sich von der Oberfläche ablöst. Weiterhin ist ein starker Korngrenzenangriff zu beobachten.

Beim Übergang von Fe10Cr zu Fe15Cr wird die anodische Stromdichte des Vorpassivbereichs um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner (Abb.8.6).

Die Abb.8.5 dient hier vor allem als Grundlage für die Diskussion eines definierten Ausgangszustandes bei elektrochemischen Experimenten an Fe/Cr- Legierungen. Als Ausgangszustand eines definierten elektrochemischen Oxidationsexperimentes sollte eine oxidfreie Oberfläche vorhanden sein. Das kann durch Reduktion und Aktivierung bei Potentialen < -0.2 V erreicht werden. Bei einem anschließenden Potentialsprung auf Potentiale im Passivbereich wird jedoch Cr(II) und Wasserstoff in der Diffusionsgrenzschicht aufoxidiert, so daß eine Interpretation der anodischen Ladung schwierig ist. Eine weitere Möglichkeit eines definierten Ausgangszustandes für elektrochemische Untersuchungen ist eine vorpassivierte Elektrode. Hierbei müssen jedoch die Vorpassivierungsbedingungen genau definiert werden. In Abhängigkeit von der Passivierungszeit und dem Vorpassivierungspotential, sowie weiteren Details der Probenvorbehandlung lassen sich beliebig viele Ausgangszustände erzeugen, die sich elektrochemisch unterschiedlich verhalten. Abb.8.7 zeigt z.B. Ladungen für den Zeitbereich 0 s - 3 s für Transienten, startend mit bei 0 V vorpassivierten Proben zu den angegebenen Endpotentialen. Die gemessenen Ladungen sind von der Dauer der Vorpassivierung (hier 30 s) abhängig. Lösliches Fe(III) wird erst bei Potentialen > 0.58 V, dem Fladepotential von reinem Fe in saurer Lösung, gefunden. Die Fe(II)- Korrosion hört bei E > 0.58 V nach max. 100 s auf. Aus der Differenz zwischen Gesamtladung und Korrosionsladung läßt sich eine Schichtbildungsladung berechnen. Eine Bestimmung der Schichtdicke

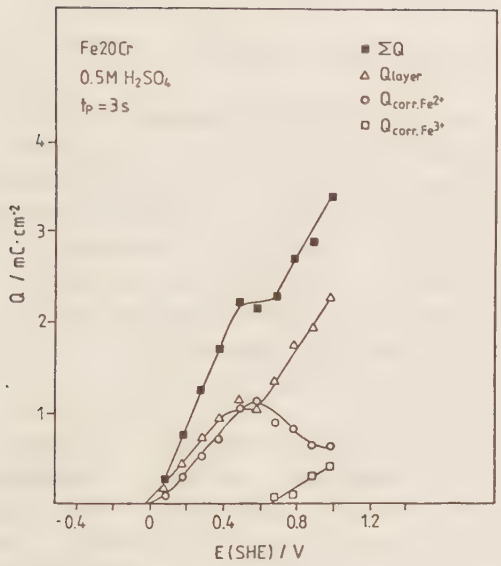


Abb.8.7 Ladungsmengen, gemessen an Fe20Cr (RRDE) für den Zeitbereich 0 - 3 s, bei Transienten zu den angegebenen Potentialen E, startend mit bei 0 V (t_p = 30 s) vorpassivierten Elektroden, die Korrosionsladungsdichten sind unter Berücksichtigung der Stöchiometrie und des Übertragungsfaktors auf die Scheibe bezogen.

und Zusammensetzung aus dieser Ladung ist sehr spekulativ, da die Zuordung der Ladung zu Schichtbildungsprozessen wie Fe(II), Fe(III), Cr(II), Cr(III), Cr(IV)- Bildung aus elektrochemischen Daten nicht erhalten werden kann.

Im Folgenden soll qualitativ ein Überblick über einige XPS-Messungen in saurer Lösung an Fe15Cr gegeben werden.

8.4.2. XPS- Messungen an Fe15Cr in 0.5 M H_2SO_4

Abb.8.6 zeigt die quasi stationäre Stromspannungskurve (t_p = 300 s) einer Fe15Cr- Legierung in 0.5 M H_2SO_4 . Der Potentialbereich wird unterteilt in den Bereich der aktiven Auflösung (E < -0.05 V), den Vorpassivbereich (-0.05 V < E < 0.2 V) den Passivbereich (0.2 V < E < 1.2 V) und den Bereich der transpassiven Auflösung (E > 1.2 V). Die mit der RRDE gemessenen stationären Korrosionsprodukte sind eingezeichnet. Der Wechsel von Fe(II) zu Fe(III)- Korrosion erfolgt im Bereich von E = 0.58 V, dem Fladepotential von reinem Fe in 0.5 M H_2SO_4 .

Zur Untersuchung der Schichtzusammensetzung im Passivbereich mit XPS wurden die Elektroden oxidfrei gesputtert und potentiostatisch in den Elektrolyten eingetaucht. Zur Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlung wurden die Elektroden auch bei E < -0.2 V aktiviert, anschließend bei 0 V 30 s lang vorpassiviert und dann bei dem entsprechenden Potential potentiostatisch oxidiert. Das Vorpassivierungspotential E_S = 0 V wurde gewählt, da es dicht oberhalb des Aktiv- Passivübergangs liegt und, da die stationäre Stromdichte nur einige 10 $\mu A/cm^2$ beträgt, es sich so als guter Ausgangspunkt für elektrochemische Untersuchungen anbietet. Nach der Präparation wurden die Elektroden mit Wasser abgespült.

Die XPS- Schichtdicken wurden mit den gleichen Beziehungen berechnet wie die Schichtdicken in alkalischer Lösung. Grundlage hierfür ist der geringe Fe- Gehalt der Passivschicht, so daß man als Oberflächenmodell eine Cr- Oxidmatrix annehmen kann, in welcher das Fe eingebaut wird. Die Fe2p3/2- Peaks wurden mit den gleichen Standardpeaks wie reines Fe ausgewertet, der oxidische Cr- Peak wurde wie beim reinen Cr als ein Peak mit in Abhängigkeit von der Oxidschichtdicke leicht variierten Paramtern angefittet.

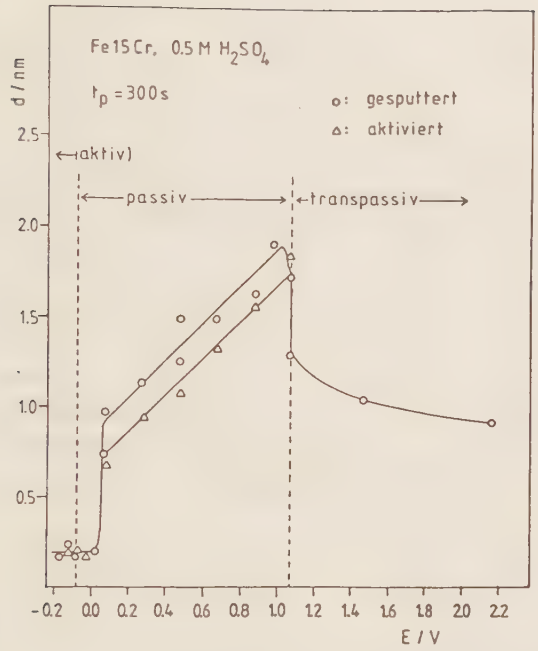


Abb.8.8 Abhängigkeit der Cr- Oxidschichtdicke auf Fe15Cr in 0.5 M H_2SO_4 vom Passivierungspotential, t_p = 300 s, für zwei verschiedene Vorbehandlungen: 1.) bei E < -0.2 V aktiviert, bei 0 V 30 s lang vorpassiviert, anschließend Puls auf E ; 2.) oxidfrei gesputtert und potentiostatisch bei E eingesetzt.

8.4.3. Aufbau der Passivschicht nach 300 s Passivierungsdauer

Abb.8.8 zeigt die Cr- Oxidschichtdicke in Abhängigkeit vom Passivierungspotential nach einer Passivierungszeit von 300 s. Es wurden zwei Vorbehandlungen untersucht. Oxidfrei gesputterte Proben wurden potentiostatisch beim Passivierungspotential in den Elektrolyten getaucht. Im Vergleich dazu wurden aktivierte Proben bei 0 V 30 s lang vorpassiviert und dann mit einem

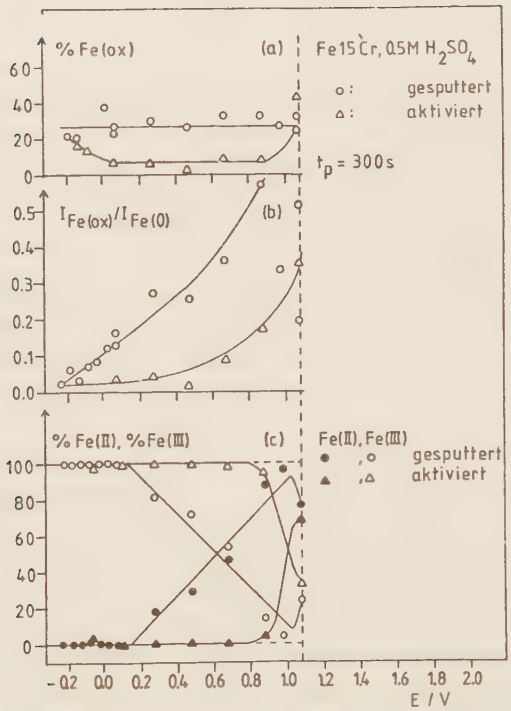


Abb.8.9 Präparation wie in Abb.8.8, (a) Fe- Gehalt der Passivschicht unter Annahme einer homogenen Verteilung, (b) Intensitätsverhältnis I(Fe(ox))/I(Fe(0)), (c) Fe(II)- und Fe(III)- Gehalt in Abhängigkeit vom Passivierungspotential.

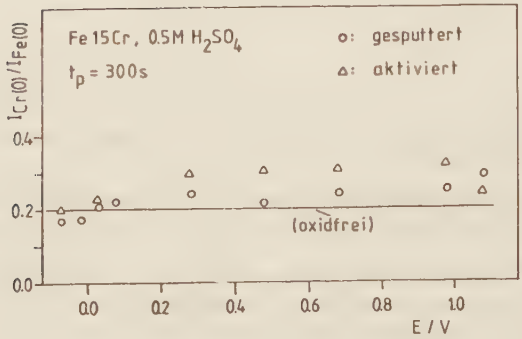


Abb.8.10 Präparation wie in Abb.8.8, Verhältnis der metallischen Cr(0)- und Fe(0)- Peaks, in Abhängigkeit vom Passivierungspotential, im Vergleich zum Intensitätsverhältnis einer oxidfrei gesputterten Probe.

Potentialsprung auf das Endpotential polarisiert. Für beide Vorbehandlungen steigt die Cr- Oxidschichtdicke im Passivbereich linear mit dem Potential an. Im Transpassivbereich ist eine Dünnung zu erkennen. Der Aktiv- Passivübergang wird durch einen stufenförmigen Anstieg der Cr- Oxidschichtdicke charakterisiert. Die durch Aktivierung vorbehandelten Proben besitzen eine ca. 0.2 nm dünnere Schicht als gesputterte Proben. Abb.8.9a zeigt den Fe-Gehalt der Passivschicht unter Annahme einer homogenen Verteilung. Gesputterte Proben besitzen einen höheren Fe- Gehalt (ca. 30%) als aktivierte Proben (ca. 10%), der Fe- Gehalt ist im Passivbereich weitgehend potentialunabhängig. Das I(Fe(ox))/I(Fe(0))- Verhältnis (Abb.8.9b), welches unter Annahme eines Schichtmodells ein Maß für die Dicke der Fe- haltigen Schicht ist, ist bei gesputterten Proben ebenfalls höher als bei aktivierten Proben. Abb.8.9c zeigt den Fe(II)- und Fe(III)-Gehalt der Passivschicht unter der Annahme einer homogenen Verteilung. Aktivierte Proben besitzen einen weitgehend potentialunabhängigen Fe(II)- und Fe(III)- Anteil im Passivbereich, gesputterte Proben zeigen einen kontinuierlichen Übergang von Fe(II) zu Fe(III). Der Schnittpunkt bei 50 % liegt im Bereich des Übergangs von einer stationären Fe(II) zu einer Fe(III) Korrosion.

Der Nachweis einer Anreicherung einer Komponente in den äußeren Metallschichten an der Phasengrenze zum Oxid ist spekulativ, die Meßwerte streuen sehr (Abb.8.10) und sind abhängig von der Untergrundsubtraktion (hier nach Gl.4.1, N_U = variabel). Unabhängig von der Vorbehandlung wird näherungsweise die Zusammensetzung von oxidfrei gesputterten Oberflächen gefunden, welche auch der Legierungszusammensetzung entspricht.

Die gezeigten Meßwerte der Passivschicht sind gut reproduzierbar (ca. 20 % Streuung). Es muß jedoch davon ausgegangen werden, daß eventuell durch Abspülen von oxidischen Fe- Bestandteilen ein systematisch zu kleiner Fe- Gehalt der Passivschicht gefunden wird. Der geringe Fe- Gehalt von aktivierten und anschließend bei 0 V 30 s lang vorpassivierten Proben kann auf eine selektive Fe(II)- Korrosion während der Vorpassivierung zurückgeführt werden.

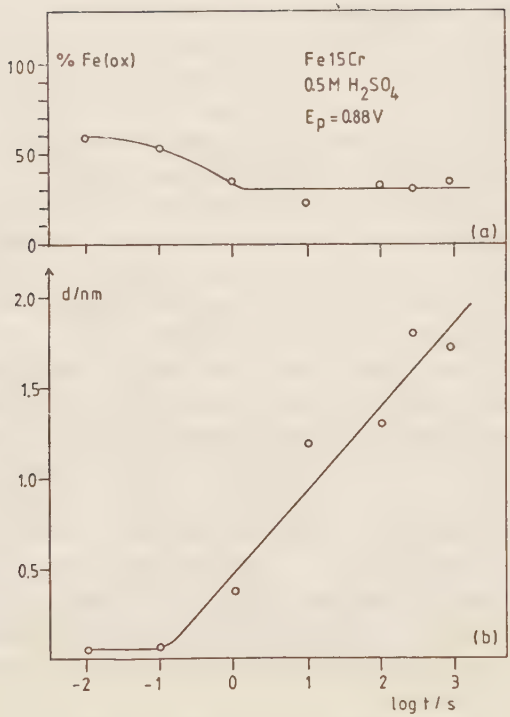


Abb.8.11 Zeitabhängigkeit der Passivschichtbildung bei 0.88 V, startend mit einer oxidfrei gesputterten Elektrode, (a) Fe- Gehalt der Passivschicht, (b) Cr-Oxidschichtdicke.

8.4.4. Zeitabhängigkeit der Passivschichtbildung

Abb.8.11 zeigt den Fe- Gehalt sowie die Zunahme der Cr-Oxidschichtdicke in Abhängigkeit vom Logarithmus der Passivierungszeit, für eine Fe15Cr- Probe, die potentiostatisch bei 0.88 V oxidiert wurde. Die Probe war vorher oxidfrei gesputtert worden. Nach Beendigung der Oxidationszeit wurde die Gegenelektrode abgeschaltet und die Probe anschließend abgespült. Für Zeiten < 0.1 s aktivierten sich die Proben nach Abschalten der Gegenelektrode sofort wieder. Für $t > 0.1$ s wird eine lineare

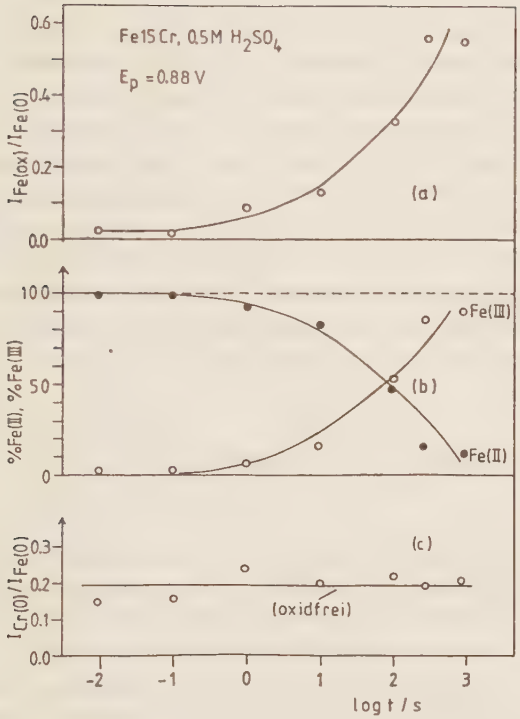


Abb.8.12 Präparation wie Abb.8.11 (a) Intensitätsverhältnis I(Fe(ox))/I(Fe(0)), (b) Fe(II)- und Fe(III)- Gehalt, (c) Intensitätsverhältnis I(Cr(0))/I(Fe(0)), in Abhängigkeit von log(t).

Zunahme der Cr- Oxidschichtdicke mit log(t) beobachtet. Der Fe-Oxidgehalt der Schicht bleibt im Falle einer homogenen Verteilung für t > 1 s konstant. Das Verhältnis des oxidischen zum metallischen Fe- Peak steigt mit der Zeit (Abb.8.12a). Der Fe(III)- Gehalt nimmt ebenfalls mit der Zeit zu (Abb.8.12b). Das für die Phasengrenze charakteristische I(Cr(0))/I(Fe(0))-Verhältnis bleibt konstant und entspricht dem Verhältnis , welches an einer oxidfrei gesputterten Oberfläche gemessen wurde (Abb.8.12c). Auf eine Angabe von instationären Stromdichten wird verzichtet, da sich den XPS- Messungen entsprechende elektrochemische Experimente, ausgehend von oxidfreien Oberflächen, wie schon diskutiert, mit der verwendeten

Ringscheibenanordnung nicht durchführen lassen. Sehr hilfreich wäre hier die Möglichkeit der Oberflächenreinigung einer RRDE mit gutem Randschluß durch Sputtern in einer Glimmentladung und anschließendem Transfer in den Elektrolyten.

Die Passivschichtbildung bei tieferen Potentialen als 0.88 V konnte nicht untersucht werden, da sich hierbei die Elektroden für Zeiten < 10 s während des Abspülens wieder aktivieren.

Die Legierungen Fe5Cr und Fe10Cr konnten in 0.5 M H_2SO_4 in der Transferzelle nicht untersucht werden, da sie sich nach Beendigung der elektrochemischen Oxidation während des Abspülens auch nach Passivierungszeiten von 300 s sofort aktivieren.

8.5. Zusammenfassende Diskussion der Untersuchungen an Fe/Cr-Legierungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Fe/Cr- Legierungen sind sowohl in theoretischer Hinsicht als auch in technischer Hinsicht interessant.

Innerhalb dieser Arbeit wurden die Ergebnisse nur in phänomenologischer Form vorgestellt, es wurde kein Versuch einer Deutung im Rahmen einer Oxidbidungstheorie gemacht. Die Passivschichtbildung auf Legierungssystemen ist sehr kompliziert und auch in der Literatur noch nicht verstanden. Anhand der Reinkomponenten Fe und Cr konnte der quantitative Zusammenhang zwischen elektrochemischen und XPS- Daten gezeigt werden, so daß man davon ausgehen kann, daß auch die XPS- Messungen an Fe/Cr-Legierungen einen Überblick über die Passivierungsvorgänge im Elektrolyten geben. Durch Vergleich zweier verschiedener Vorbehandlungsmethoden wurde gezeigt, daß die Vorbehandlung einen erheblichen Einfluß auf die Meßergebnisse haben kann. Als definierter Ausgangszustand für Untersuchungen der Passivierungskinetik und Schichtzusammensetzung von Legierungen wäre eine oxidfreie Oberfläche ideal. Die experimentelle Herstellung einer solchen Oberfläche, bei in organisches Harz eingegossenen Elektroden, bereitet jedoch Schwierigkeiten. Elektrochemische Messungen an vorpassivierten Proben haben

hinsichtlich Schichtdicke und Schichtzusammensetzung nur geringen Aussagewert und wurden hier nicht vorgestellt.

In technischer Hinsicht können XPS- Untersuchungen an Fe/Cr-Legierungen wichtige Aussagen liefern, da der Einfluß von Umgebungsbedingungen wie die Elektrolytzusammensetzung, Temperatur usw. anhand der XPS- Peaks halbquantitativ gut untersucht werden kann.

9. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Passivschichten auf Fe, Cr und Fe/Cr-Legierungen elektrochemisch und mit XPS untersucht. Unter Verwendung einer Transferzelle konnten die Proben unter einer Ar-Schutzgasatmosphäre präpariert und ins UHV ohne Luftkontakt überführt werden. Es konnten so Passivschichten im Monolagenbereich bei tiefen Potentialen und kurzen Oxidationszeiten untersucht werden. Ziel der Untersuchungen war eine quantitative Korrelation zwischen den XPS- Daten (ex-situ Messungen) und elektrochemischen Daten wie reziproke Kapazität und Schichtbildungsladung (in-situ Messungen). Die Schichtbildungsladung wurde durch Subtraktion der mit Ring-Scheiben- Technik gemessenen Korrosionsladung von der Gesamtladung erhalten. Hierbei wurde großer Wert auf eine definierte Probenvorbehandlung gelegt, als Ausgangspunkt diente eine oxidfreie Oberfläche.

Zur Messung geringer Fe- Korrosionsströme im Passivbereich wurde die Methode der hydrodynamischen Modulation auf Messungen mit der Ring- Scheiben- Elektrode erweitert. Unter Verwendung einer Doppelring- Scheiben- Elektrode mit zwei konzentrischen Glaskohleringen und einer Cr- Scheibe konnte bei geeigneter Sensibilisierung des inneren Ringes lösliches Cr(III) in 0.5 M H_2SO_4 nachgewiesen werden. Es konnte damit gezeigt werden, daß die Cr(III)- Korrosionstromdichte auch bei stark instationärer Oxidbildung auf Cr in 0.5 M H_2SO_4 kleiner als 10 $\mu A/cm^2$ ist.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den einzelnen Materialien sind in Tab.9.1 vereinfacht dargestellt und lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) Fe in 1 M NaOH

Die Passivschicht auf Fe in 1 M NaOH wächst feldstärkeabhängig. Die Schichtdicke nimmt linear mit dem Potential zu. Die potentiostatische Bildung der Passivschicht in Abhängigkeit von der Zeit, ausgehend von einer oxidfreien Oberfläche, ist sehr kompliziert. In Abhängigkeit vom Passivierungspotential werden mehr oder weniger schnell die folgenden drei Zeitbereiche

verschiedenen Oxidschichtwachstums durchlaufen: Bei kurzen Zeiten bildet sich eine innere Fe(II)- Schicht zusammen mit einer äußeren Fe(III)- Schicht. Anschließend wird die Fe(II)- Schicht zu Fe(III) aufoxidiert, die äußere Fe(III)- Schicht wächst linear mit log(t) weiter. Hierbei ist eine kurzfristige lokale pH-Erniedrigung im Inneren der Schicht zu diskutieren. Nach langen Zeiten (300 s) nähert sich die äußere Fe(III)- Schicht einem Grenzwert und wächst nur noch sehr langsam weiter. Die durch Oxidation der inneren Fe(II)- Schicht entstandene Fe(III)-Schicht hat keinen Einfluß auf die geschwindigkeitsbestimmende Feldstärke. Die potentiodynamische Oxidbildung erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie die potentiostatische Oxidbildung.

Die reziproke Elektrodenkapazität läßt sich im Rahmen eines einfachen Kondensatormodells linear mit der Schichtdicke der äußeren Fe(III)- Schicht korrelieren. Die Korrelation der elektrochemischen Schichtbildungsladung mit den XPS-Schichtdicken ist abhängig von der Vorbehandlung der Proben. Startend mit einer oxidfreien Oberfläche muß im Gegensatz zu vorpassivierten Proben eine Aufrauhung der Elektrodenoberfläche während der Passivierung diskutiert werden.

Mit Transienten an vorpassivierten Elektroden wurden die Parameter für die Beziehungen des feldstärkeabhängigen Ionenstroms bestimmt, womit sich die Zeitabhängigkeit der Schichtdicke theoretisch berechnen läßt.

b) Fe in 0.5 M H_2SO_4

Die Passivschichten auf Fe haben hinsichtlich der Ionenwanderung in 1 M NaOH und 0.5 M H_2SO_4 sehr ähnliche Eigenschaften. In H_2SO_4 tritt zusätzlich Korrosion auf. Der Zusammenhang zwischen Schichtbildungsstrom und Korrosionsstrom ist komplizierter, als bisher in der Literatur angenommen wurde.

c) Cr in 0.5 M H_2SO_4

Die Passivschicht auf Cr in 0.5 M H_2SO_4 wächst nach einem Hochfeldmechanismus. Die Passivschichten sind im Gegensatz zum Fe stark hydratisiert. Die Schichtdicke nimmt linear mit dem Potential zu. Die Schicht bildet sich nach einem reziprok

logarithmischen Wachstumsgesetz. Die Schichtbildungsladung und die reziproke Kapazität lassen sich mit der XPS-Passivschichtdicke korrelieren. Mit elektrochemischen Transienten wurden die kinetischen Daten der Passivschichtbildung ermittelt, womit die elektrochemischen und XPS- Daten im Rahmen eines einfachen Modells theoretisch berechnet werden können. Die Untersuchungen passen gut in das durch die Literatur vorgegebene Bild.

d) Fe/Cr- Legierungen (5% - 20% Cr) in 1 M NaOH und 0.5 M H_2SO_4
An den Legierungen wurden entsprechende Messungen wie an den Reinkomponenten durchgeführt.

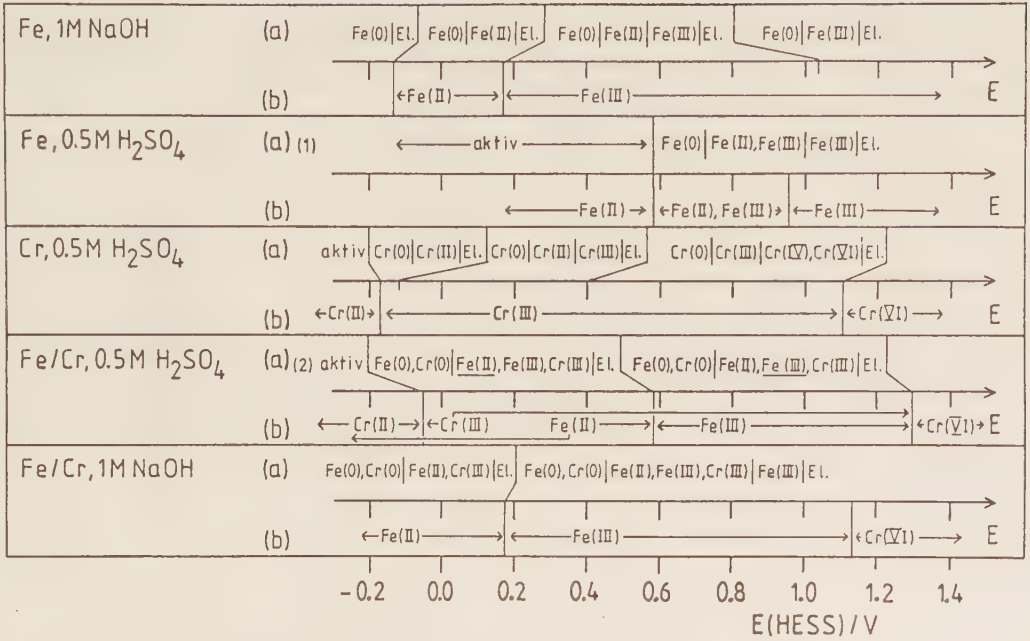
Die Passivschicht auf den Legierungen in 1 M NaOH ist der Passivschicht auf reinem Fe sehr ähnlich. Eine wesentliche Beeinflussung der Passivierungskinetik durch den Cr- Gehalt ist nicht feststellbar. Das Cr wird im Inneren der Passivschicht eingebaut.

Die Passivschicht einer Fe15Cr- Legierung in 0.5 M H_2SO_4 besteht hauptsächlich aus hydratisiertem Cr- Oxid, das Fe korrodiert selektiv. In die Schicht werden nur geringe Mengen Fe eingebaut. Die Schichtzusammensetzung hängt auch von der Probenvorbehandlung ab. Der Aktiv- Passivübergang ist duch eine sprunghafte Zunahme der Cr- Oxidschichtdicke charakterisiert.

Tab.9.1 Vereinfachte, schematische Übersicht über die Korrosionsprodukte und den mit XPS bestimmten Passivschichtaufbau der untersuchten Metalle und Legierungen (Fe5Cr - Fe20Cr) bei verschiedenen pH-Werten, in Abhängigkeit von E(HESS), stationäre Verhältnisse, es werden nur die Hauptbestandteile der Schicht berücksichtigt. (1) Schichtaufbau nach Literaturangaben /26/, (2) die vorherrschende Oxidationsstufe des Eisens ist unterstrichen.

(a): Schichtaufbau

(b): Korrosionsprodukte



Liste der häufig verwendeten Symbole

Symbol	Index	
A		Fläche
	D	Scheibenfläche
A	c,t	Kontante
a		Tailkonstante
a.u.		willkürliche Einheiten
B	t,c	Konstante
b		Tailkonstante
C		Kapazität
	H	Helmholtzkapazität
	ox	Kapazität der Oxidschicht
c		Konzentration
c		Tailkonstante
D	0	Diffussionskoeffizient
D(i)		Dichte der Spezies i
D		Scheibe
d		Schichtdicke
	0	Anfangsschichtdicke
E		Potential
	F	Fladepotential
	f	Bildungspotential des Oxides
	fb	Flachbandpotential
	p	Passivierungspotential
	red	Reduktionspotential
	s	Startpotential
ΔE		Potentialabfall
E	B	Bindungsenergie
E	kin	kinetische Energie
F		Faradaykonstante
f		Modulationsfrequenz
g		Gauß- Lorentz Verhältnis
I		Strom
	D	Scheibenstrom
	R	Ringstrom
	0	stationärer Strom bei hydr. dyn. Modulation
ΔI		Stromamplitude

I(i)		Intensität eines XPS- Signals der Spezies i
i		Stromdichte
	c	Korrosionsstromdichte
	l	Schichtbildungsstromdichte
	t	Gesamtstromdichte
Δi		Stromdichteamplitude
K	l	Konstante
L		Konstante
N		Übertragungsfaktor
n		Mole pro Volumeneinheit
n		Laufzahl
N	u	Proportionalitätskonstante für Untergrund-subtraktion
Q		Ladung
	c	Korrosionsladung
	l	Schichtbildungsladung
	red	Reduktionsladung
	t	Gesamtladung
	0	Anfangsladung vor dem Experiment
ΔQ		Ladungsdifferenz
r		Radius
	a	äußerer Ring
	i	innerer Ring
R		Gaskonstante
R		Ring
S		Scheibe
t		Zeit
	A,B	Übertragungszeiten
	p	Passivierungszeit
T		Temperatur /K
v		Potentialvorschubgeschwindigkeit
w		Umdrehungsfrequenz
	0	stationäre Rotationsfreqenz
Δw		Modulationsamplitude
w		Peakbreitenparameter
x		Bindungsenergie
	0	Peaklage
z		Wertigkeit

θ	Winkel gegen die Oberflächennormale
λ	mittlere freie Weglänge der Photoelektronen
σ	Photionisationsquerschnitt
γ	Konstante

11. Literaturverzeichnis

/1/ B.P. Löchel, Dissertation Freie Universität Berlin (1981)

/2/ M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw Hill, New York (1958), I. Supplement R.P. Elliot (1965), II. Supplement F.A. Shunk (1969)

/3/ Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie, B22, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1982)

/4/ M.M. Lohrengel, Dissertation Freie Universität Berlin (1977)

/5/ K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin (1961)

/6/ U. Collisi, Dissertation Universität Düsseldorf, in Vorbereitung

/7/ K. Ebert, H. Ederer, "Computeranwendungen in der Chemie", Verlag Chemie, Weinheim (1984)

/8/ S. Haupt, U. Collisi, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, J. Electroanal. Chem., 194 (1985) 179

/9/ H.D. Speckmann, S. Haupt, H.-H. Strehblow, Surf. Interface Anal., (1987), im Druck

/10/ W.J. Albery, M.L. Hitchman, "Ring Disk Elektrodes", Clarendon Press, Oxford, (1971)

/11/ Yu.V. Pleskov, V.Yu. Filinovskii, "The Rotating Ring Disk Elektrode", Cosultants Bureau, New York (1976)

/12/ S. Haupt, H.-H. Strehblow, J. Electroanal. Chem., 216 (1987) 229

/13/ H.E. Zittel, F.J. Miller, Anal. Chem., 37 (1965) 200

/14/ B. Miller, S. Bruckenstein, Anal. Chem., 46 (1974) 2026

/15/ D. Briggs, M.P. Seah (Ed.), "Practical Surface Analysis by Auger and X- Ray Photoelektron Spektroscopy", John Wiley and Sons, Chichester (1983)

/16/ R.O. Ansell, T. Dickinson, A.F. Povey, P.M.A. Sherwood, J. Electroanal. Chem., 98 (1979) 79

/17/ I. Kojima, M. Kurahashi, J. Electron Spectrosc., 42 (1987) 177

/18/ H.E. Bishop, Surf. Interface Anal., 3 (1981) 273

/19/ D.A. Shirley, Phys. Rev. B5, (1972) 4709

/20/ A. Proctor, P.M.A. Sherwood, Anal. Chem., 54 (1982) 13

/21/ R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke, "Quantitative X- Ray Spectrometry", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, (1981), S.359

/22/ S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H.W. Hoppe, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, Surf. Interface Anal., 9 (1986) 357

/23/ N. Cabrera, N.F. Mott, Rep. Progr. Phys., 12 (1949) 163

/24/ K.J. Vetter, F. Gorn, Werkstoffe und Korrosion, 21 (1970) 703

/25/ K.J. Vetter, F. Gorn, Electrochim. Acta, 18 (1973) 321

/26/ K.E. Heusler in A.J. Bard (Ed.), "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, (1982)

/27/ M.J. Dignam, in "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol IV, Ed. J.O'M. Bockris, Plenum Press, New York, London, (1981)

/28/ W. Höpfner, W.J. Plieth, Werkstoffe und Korrosion, 36 (1985) 373

/29/ J. Kruger, J.P. Calvert, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 43

/30/ N. Sato, K. Kudo, T. Noda, Z. Phys. Chem. 98 (1975) 271

/31/ J. Dünnwald, A. Otto, Fresenius Z. Anal. Chem., 319 (1984) 738

/32/ R. Nishimura, K. Kudo, N. Sato, Surf. Sci., 96 (1980) 413

/33/ K. Ogura, A. Fujishima, Y. Nagae, K. Honda, J. Electroanal. Chem., 162 (1984) 241

/34/ Chia- Tien Chen, B.D. Cahan, J. Electrochem Soc., 129 (1982) 921

/35/ N. Sato, Proceedings Int. Congr. Metal. Corr., Toronto (1984) 96

/36/ U. F. Franck, Z. Naturforsch. 4a, (1949) 378

/37/ K. E. Heusler, K.G. Weil, K.F. Bonhoeffer, Z. physikal. Chem., 15 (1958) 149

/38/ H. Göhr, E. Lange, Naturwiss., 43 (1956) 12

/39/ N. Sato, K. Kudo, R. Nishimura, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 1419

/40/ R.P. Frankenthal, Electrochim. Acta, 16 (1971) 1845

/41/ C. Wagner, Ber. Bunsenges. PC., 77 (1973) 1090

/42/ M.E.G. Lyons, L.D. Burke, J. Electroanal. Chem., 170 (1984) 377

/43/ R.S. Schrebber- Guzman, J.R. Vilche, A. Arvia, J. Electrochim. Acta, 24 (1979) 395

/44/ A. Wieckowski, E. Ghali, Electrochim. Acta, 30 (1985) 1423

/45/ G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker, J. Chem. Soc., Dalton (1974) 1525

/46/ C.R. Brundle, Surf. Sci., 66 (1977) 581

/47/ G. Ertl, K. Wandelt, Surf. Sci., 50 (1975) 479

/48/ C.R. Brundle, T.J. Chuang, K. Wandelt, Surf. Sci., 68 (1977) 459

/49/ T.J. Chuang, C.R. Brundle, K. Wandelt, Thin Solid Films, 53 (1978) 19

/50/ K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corr. Sci., 16 (1976) 387

/51/ N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, Anal. Chem., 49 (1977) 1521

/52/ K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corr. Sci., 16 (1976) 35

/53/ P. Mills, J.L. Sullivan, Appl. Phys., 16 (1983) 723

/54/ J.C. Langevoort, I. Sutherland, L.J. Hanekamp, P.J. Gellings, Appl. Surf. Sci., 28 (1987) 167

/55/ M.F. Ebel, G. Moser, H. Ebel, A. Jablanski, H. Oppolzer, J. Electron Spectrosc. 42 (1987) 61

/56/ S. Haupt, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, (1982)

/57/ C.S. Fadley, Progress in Solid State Chemistry, 11 (1976) 265

/58/ Handbook of Chemistry and Physics, 60. Aufl., 1979-80, CRC-Press

/59/ M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface. Anal., 1 (1979) 2

/60/ J.H. Scofield, J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 8 (1976) 129

/61/ R.F. Reilman, A. Msesane, S.T. Manson, J. Electr. Spectr. Rel. Phen., 8 (1976) 389

/62/ T. Zakrocymski, Chwei- Jer Fan, Z. Szklarska- Smialowska, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 2862

/63/ E. Riecke, K. Bohnenkamp, Z. Metallkde., 75 (1984) 76

/64/ G. Alefeld, J. Völkl (Hrsg.), Topics in Applied Physics, Vol.29, "Hydrogen in Metals II", Springer Verlag, (1978)

/65/ U. Stimming, J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. PC., 80 (1976) 1297

/66/ U. Stimming, J.W. Schultze, Electrochim. Acta, 24 (1979) 859

/67/ J.L. Ord, J.H. Bartlett, J.Electrochem. Soc., 112 (1965) 160

/68/ J.W. Schultze, K.J. Vetter, Ber. Bunsenges. PC., 75 (1971) 470

/69/ U. Stimming, Dissertation Freie Universität Berlin, (1979)

/70/ R. Moshtev, Electrochim. Acta, 16 (1971) 2039

/71/ R. Goetz, D.F. Mitchell, B. Mac Dougall, M.J. Graham, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 535

/72/ W.N. Hansen, D.M. Kolb, J. Electroanal. Chem., 100 (1979) 493

/73/ D.L. Rath, D.M. Kolb, Surf. Sci., 109 (1981) 649

/74/ D.M. Kolb, D.L. Rath, R. Wille, W.N. Hansen, Ber. Bunsenges. PC., 87 (1983) 1108

/75/ M.J. Dignam in "Oxides and Oxide Films", Vol.I, Ed.: J.W. Diggle, Marcel Dekker, Inc., New York, (1972)

/76/ K.J. Vetter, Ber. Bunsenges. PC, 62 (1958) 642

/77/ U. König, M.M. Lohrengel, J.W. Schulze, Ber. Bunsenges. PC., 91 (1987) 426

/78/ N. Sato, M. Cohen, J. Electrochem. Soc.,111 (1964) 512

/79/ K.E. Heusler, Ber. Bunsenges., 72 (1968) 1197

/80/ K. Niki et al. in A.J. Bard (Ed.), Part B, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol.9, Marcel Dekker, New York, 1986, p.255

/81/ M. S. Basiouny, S. Haruyama, Corr. Sci., 17 (1977) 405

/82/ R.D. Armstrong, M. Henderson, H.R. Thirsk, J. Electroanal. Chem., 35 (1972) 119

/83/ M. Okuyama, M. Kawakami, K. Ito, Electrochim. Acta, 30 (1985) 757

/84/ R.D. Armstrong, M. Henderson, J. Electroanal. Chem., 32 (1971) 1

/85/ Th. Heumann, H.S. Panesar, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 628

/86/ R. Knoedler, K.E. Heusler, Electrochim. Acta, 17 (1972) 197

/87/ W.J. Plieth, K.J. Vetter, Ber. Bunsenges. PC, 73 (1969) 1077

/88/ R.D. Armstrong, M. Henderson, J. Electroanal. Chem., 40 (1972) 121

/89/ Th. Heumann, W. Rösener, Z. Elektrochem., 59 (1955) 722

/90/ M.N. Shlepakov, A.M. Sukhotin, Y.P. Kostikov, E.G. Kuz'mina, Elektrokhimiya, 21 (1985) 1149

/91/ Y.M. Kolotyrkin, Z. Electrochem., 62 (1958) 664

/92/ M.N. Shlepakov, A.M. Sukhotin, Y.P. Kostikov, E.G. Kuz'mina, Elektrokhimiya, 22 (1986) 125

/93/ B. Lovrecek, J. Sefaja, Electrochim. Acta, 17 (1972) 1151

/94/ A.M. Sukhotin, N.K. Khorera, Y.P. Kostikov, I.G. Vasil'kova, M.N. Shlepakov, Elektrokhimiya, 16 (1980) 1403

/95/ M.N. Shlepakov, A.M. Sukhotin, Y.P. Kostikov, Elektrokhimiya, 18 (1982) 1433

/96/ H. Weidinger, E. Lange, Z. Electrochem., 64 (1960) 468

/97/ N.K. Khorera, A.M. Sukhotin, Elektrokhimiya, 18 (1982) 20

/98/ M.A. Genshaw, R.S. Sirohi, J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 1158

/99/ M. Seo, R. Saito, N. Sato, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1909

/100/ R.O. Adams, J. Vac. Sci. Technol., A,1 (1983) 12

/101/ R. Goetz, D. Landolt, Electrochim. Acta, 29 (1984) 667

/102/ M. Datta, H.J. Mathieu, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 2484

/103/ G. Hultquist, C. Leygraf, Corr. Sci., 22 (1982) 331

/104/ I. Olefjord, B. O. Elfstrom, Corrosion- Nace, 38 (1982) 46

/105/ V. Mitrovic- Scepanovic, B. Mac. Dougall, M.J. Graham, Corr. Sci., 24 (1984) 479

/106/ K. Asami, K. Hashimoto, Corr. Sci., 24 (1984) 83

/107/ A.E. Yaniv, J.B. Lunsden, R.W. Staehle, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 490

/108/ K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto, S. Shimodaira, Corr. Sci., 16 (1976) 909

/109/ K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corr. Sci., 16 (1976) 387

/110/ S.C. Tjang, R.W. Hoffmann, E.B. Yeager, J.Eelectrochem. Soc., 129 (1982) 1663

/111/ K. Asami, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corr. Sci., 18 (1978) 151

/112/ R.P. Frankenthal, D.L. Malm, J. Electrochem Soc., 123 (1976) 186

/113/ G. Hultquist, C. Leygraf, D. Brune, J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 1773

/114/ H.W. Hoppe, Diplomarbeit Universität Düsseldorf, (1985)

/115/ R.P. Frankenthal, J. Electrochem Soc., 114 (1967) 542

/116/ G. Marx, A. Bestanpouri, R. Droste, W. Erben, W. Schönemann, D. Wegen in : Dechema Monographie Bd.102, "Grundlagen von Elektrodenreaktionen", Hrg. J.W. Schultze, VCH, (1985)

/117/ R.P. Frankenthal, J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 543

/118/ Y.M. Kolotyrkin, Z. Elektrochem., 62 (1958) 664

/119/ M.S. El. Basiouny, S. Haruyama, Corr. Sci., 16 (1976) 529

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606